

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc821 U.S. PTO

09/842704



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月17日

出願番号
Application Number:

特願2000-247663

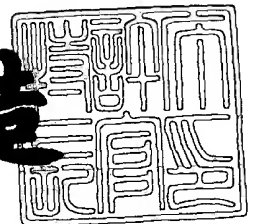
出願人
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3027307

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA14D659

【提出日】 平成12年 8月17日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 3/38

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 佐藤 博道

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 中田 俊秀

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 青山 智

【特許出願人】

 【識別番号】 000003207

 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100096817

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 五十嵐 孝雄

 【電話番号】 052-218-5061

【選任した代理人】

 【識別番号】 100097146

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 下出 隆史

【選任した代理人】

 【識別番号】 100102750

 【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 浩

【選任した代理人】

【識別番号】 100109759

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 光宏

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-141127

【出願日】 平成12年 5月15日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-176680

【出願日】 平成12年 6月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007847

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708410

【包括委任状番号】 9904031

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素生成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定の原料から水素を生成する水素生成装置であって、
水素ガスを含む混合ガスが流れる多孔質体の混合ガス層と、
水素ガスのみを選択的に透過する水素分離層と、
前記水素分離層により分離された水素が流れる多孔質体の水素抽出層とを備え

、
前記各層は、前記混合ガス層と前記水素抽出層との間に前記水素分離層が介在
する状態で積層された積層構造を成す水素生成装置。

【請求項 2】 前記水素分離層と前記多孔質体との間に緩衝材が挟まれている請求項 1 記載の水素生成装置。

【請求項 3】 前記水素分離層と前記多孔質体の少なくとも一方には、両者が全面にわたって直接接触することを回避する回避機構が設けられている請求項 1 記載の水素生成装置。

【請求項 4】 所定の原料から水素を生成する水素生成装置であって、
水素ガスを含む混合ガスが流れる多孔質体の混合ガス層と、
水素ガスのみを選択的に透過する水素分離層と、
前記水素分離層により分離された水素が流れる水素抽出層とを備え、
前記各層は、前記混合ガス層および前記水素抽出層のそれぞれにおけるガスの
流入口、排出口が側面の所定の方向に統一的に並ぶ状態、かつ前記混合ガス層と
前記水素抽出層との間に前記水素分離層が介在する状態で積層された積層構造を
成す水素生成装置。

【請求項 5】 請求項 4 記載の水素生成装置であって、
前記積層構造は、複数の前記混合ガス層と複数の水素抽出層を備えており、
前記複数の混合ガス層と前記複数の水素抽出層のうちの少なくとも一方は、少
なくとも一部において所定のガスが各層を順次直列に流れるように接続する接続
部を備える、水素生成装置。

【請求項 6】 請求項 4 記載の水素生成装置であって、

前記混合ガス層と前記水素抽出層のうちの少なくとも一方は、所定のガスが蛇行して流れるように形成されている層を含む、水素生成装置。

【請求項 7】 請求項 6 記載の水素生成装置であって、

前記混合ガス層と前記水素抽出層のうちの少なくとも一方の前記流入口と前記排出口とが前記積層構造の同一方向に存在する、水素生成装置。

【請求項 8】 請求項 1 または 4 記載の水素生成装置であって、

前記水素分離層は、水素分離金属を担持した複数の小片基材と、該小片基材を 2 次元的な配列で保持する保持機構とを有する、水素生成装置。

【請求項 9】 請求項 8 記載の水素生成装置であって、

前記保持機構は、前記小片基材を嵌合可能な嵌合部を有するフレームである、水素生成装置。

【請求項 10】 前記積層構造全体を被覆する気密性のケーシング部材を備える請求項 1 または 4 記載の水素生成装置。

【請求項 11】 請求項 10 記載の水素生成装置であって、

前記ケーシング部材は、前記混合ガス層および前記水素抽出層におけるガスの各流入口および排出口にそれぞれ連通し、前記積層構造と外部とのガスの供給または排出を行うマニホールドを備える水素生成装置。

【請求項 12】 請求項 11 記載の水素生成装置であって、

前記マニホールドは、前記混合ガス層および前記水素抽出層における各流入口側に流入ガスの流量を均一化するためのガス流入量均一化機構を備える、水素生成装置。

【請求項 13】 請求項 11 記載の水素生成装置であって、

前記ケーシング部材は、前記混合ガス層におけるガスの流入口と前記水素抽出層におけるガスの流入口との間、前記混合ガス層におけるガスの流入口と前記水素抽出層におけるガスの排出口との間、前記混合ガス層におけるガスの排出口と前記水素抽出層におけるガスの流入口との間、前記混合ガス層におけるガスの排出口と前記水素抽出層におけるガスの排出口との間の少なくとも一部にガスのリークを防止するガスリーク防止機構を備える、水素生成装置。

【請求項 14】 請求項 13 記載の水素生成装置であって、

前記ガスリーク防止機構は、前記流入口および前記排出口におけるガス圧力よりも圧力が高い所定のガスを前記流入口および前記排出口に流すための流路を備える機構である、水素生成装置。

【請求項 1 5】 請求項 1 4 記載の水素生成装置であって、
前記所定のガスは水蒸気である、水素生成装置。

【請求項 1 6】 前記ケーシング部材と前記積層構造との間に緩衝材が挟まれている請求項 1 0 記載の水素生成装置。

【請求項 1 7】 前記多孔質体は側面の一部を緻密な構造にすることによって内部のガスの流れ方向を規制する規制構造を備える請求項 1 または 4 記載の水素生成装置。

【請求項 1 8】 前記混合ガス層および前記水素抽出層におけるガスの流入口および排出口の相互間にシールが施されている請求項 1 または 4 記載の水素生成装置。

【請求項 1 9】 前記各層は、両端に前記水素抽出層が位置する状態で積層されている請求項 1 または 4 記載の水素生成装置。

【請求項 2 0】 前記混合ガス層には、供給されるガスの種類に応じた所定の化学反応を促進するための触媒が担持されている請求項 1 または 4 記載の水素生成装置。

【請求項 2 1】 前記水素分離層は、多孔質支持体の細孔に水素分離金属を担持して形成された層である請求項 1 または 4 記載の水素生成装置。

【請求項 2 2】 請求項 1 または請求項 4 記載の水素生成装置であって、
ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる化学反应用の低減触媒を担持した一酸化炭素低減層を、前記透過された水素の流路内に備える水素生成装置。

【請求項 2 3】 前記低減触媒は、一酸化炭素をメタン化する触媒である請求項 2 2 記載の水素生成装置。

【請求項 2 4】 前記低減触媒は、ニッケル、ルテニウム、ロジウムのいずれかを含む触媒である請求項 2 3 記載の水素生成装置。

【請求項 2 5】 請求項 2 2 記載の水素生成装置であって、
前記水素分離層は、多孔質支持体と一体的に水素分離膜を形成して構成された

層であり、

前記一酸化炭素低減層は、該多孔質支持体の前記水素分離膜が形成されていない部位に、前記低減触媒を担持して形成される水素生成装置。

【請求項 2 6】 請求項 2 2 記載の水素生成装置であって、

前記一酸化炭素低減層は、前記水素抽出層内に前記低減触媒を担持することによって、前記水素抽出層と一体的に形成された層である水素生成装置。

【請求項 2 7】 所定の原料から水素を生成する水素生成装置であって、

水素ガスを含む混合ガスが流れる混合ガス層と、

水素ガスのみを選択的に透過する水素分離層と、

前記水素分離層により分離された水素が流れる水素抽出層と、

を備え、

前記混合ガス層および前記水素抽出層は、それぞれ側面にガス流入口とガス排出口とを有するメタルフレームで形成されており、

前記各層は、前記混合ガス層と前記水素抽出層との間に前記水素分離層が介在する状態で前記メタルフレーム間を接合した積層構造を成す、水素生成装置。

【請求項 2 8】 請求項 2 7 記載の水素生成装置であって、

前記積層構造は、前記混合ガス層と前記水素抽出層との間でのガスのリークを防止するガスリーク防止機構として、前記混合ガス層および前記水素抽出層におけるガス圧力よりも圧力が高い所定のガスを流すための流路を備える、水素生成装置。

【請求項 2 9】 請求項 2 8 記載の水素生成装置であって、

前記所定のガスは水蒸気である、水素生成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

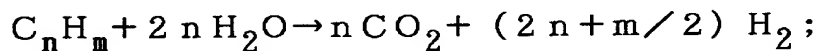
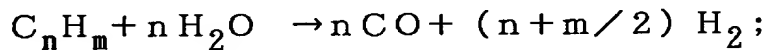
【発明の属する技術分野】

本発明は、水素原子を含有する所定の原料から水素ガスを生成する水素生成装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

燃料電池は、水素イオンを透過する電解質層を挟んで備えられたアノード（水素極）とカソード（酸素極）に供給された水素と酸素の反応によって起電力を発生する。アノードに供給する水素は、例えば、燃料として用意されたメタノールおよび天然ガスなどの所定の原料から改質反応等の化学反応で生成される。天然ガスなどの燃料は、一般に次式などの反応によって水素を含む混合ガスに分解される。



混合ガスを燃料電池に直接供給すると、電極における水素分圧が低下して電極での反応を阻害する他、電極が一酸化炭素により被毒して安定した反応が阻害されるという弊害が生じるおそれがあるため、水素のみを分離して燃料電池に供給することが多い。水素の分離には、水素のみを選択的に透過する性質を有する水素分離膜、例えばパラジウムの薄膜が用いられる。分離機構としては、水素分離膜で形成された円管中に混合ガスを通過させることによって、円管の外に水素ガスが抽出される構造が知られている。また、改質反応を行う触媒が担持された多孔質体の層、水素分離層、抽出された水素が流れるための空隙とを積層した機構も知られている（例えば、特開平6-345408記載の機構）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

円管を利用した機構は、構造が複雑であるため、製造コストの増大、装置の大型化という課題があった。積層構造では、強度不足という課題、およびシールが不十分であることに起因して原料ガスが水素ガス中に漏洩しやすいという課題があった。十分な強度およびシール性を確保しようとするれば、積層構造の大型化という別の課題を招くことになる。

【0004】

水素分離膜は、非常に薄いため、ピンホールの存在や部分的な破損によって一酸化炭素が抽出側にリークする可能性がある。かかるリークへの対策として、一酸化炭素をメタン化して電極の被毒を防ぐ反応部を、分離膜の後段に設けることも可能ではあるが、かかる構成は、水素生成装置の大型化という課題を招くこと

になる。また、メタン化反応を促進するための温度制御が別途必要になり、装置が複雑化するという課題も招く。

【0005】

近年では、燃料電池を車両などに搭載することも検討されており、水素生成装置の小型化、強度増大、信頼性向上、製造コスト低減への要求は特に厳しくなっている。本発明は、これらの要求について改善を図った水素生成装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題の少なくとも一部を解決するために、本発明では、第1の構成として、所定の原料から水素を生成する水素生成装置において、

水素ガスを含む混合ガスが流れる多孔質体の混合ガス層と、

水素ガスのみを選択的に透過する水素分離層と、

前記水素分離層により分離された水素が流れる多孔質体の水素抽出層とを備えるものとし、これらの各層が、前記混合ガス層と前記水素抽出層との間に前記水素分離層が介在する状態で積層された積層構造を成すものとした。

【0007】

上記構成では、各層はセラミックス等の多孔質体で形成されるため、積層構造における強度を向上することができる。この結果、水素生成装置の小型化を図ることができる。積層構造は比較的製造が容易であり、水素生成装置の製造コストの低減を図ることができる利点もある。多孔質体は、ガスの流路を兼ねることから、いわゆるフォーム、即ち発泡ウレタンとセラミックス原料を混ぜ、焼成して形成された空孔率の高い構造の材料を用いることが特に好ましい。セラミックスに限らず、金属樹脂を用いても構わない。

【0008】

上記構成においては、前記水素分離層と多孔質体との間に緩衝材を挟むことが望ましい。緩衝材としては、耐熱性、耐燃性のガラスウール、カーボンクロス、カーボンペーパー等を用いることができる。かかる構成により、水素分離層が多孔質体と直接接触することを回避でき、水素分離層の損傷を抑制することができる。

る。従って、装置の耐衝撃性、耐振動性を向上することができる。

【0009】

同様の目的から、前記水素分離層と多孔質体の少なくとも一方には、両者が全面にわたって直接接触することを回避する回避機構が設けられているものとすることも望ましい。回避機構の設け方としては、例えば、一方の層を凹凸形状にしたり、一方の層において周囲の一部にスペーサの機能を奏する突起を設けたりする方法が挙げられる。回避機構は、必ずしもいずれかの層と一体的に設けられている必要はなく、別部材のスペーサとして構成されていてもよい。

【0010】

本発明では、第2の構成として、前記各層は、前記混合ガス層および前記水素抽出層のそれぞれにおけるガスの流入口、排出口が側面の所定の方に統一的に並ぶ状態で積層された積層構造を成すものとした。第2の構成においては、前記水素抽出層は、必ずしも多孔質体で構成されている必要はなく、空隙であってもよい。

【0011】

一例として、矩形の層を積層する場合には、その4側面をそれぞれ混合ガス層の流入口、排出口および水素抽出層の流入口、排出口に割り当てることができる。このように各流入口および排出口を側面の所定の方に統一的に配置することにより、複数の層が積層された構造に対してガスの供給および排出を効率的に行うことができる。ガスの供給および排出を行う配管と積層構造との接合部の小型化を図ることもできる。なお、水素抽出層へのガスの流入口は、抽出された水素を運搬するためのパージガスを供給するために使用される。パージガスを供給することにより、水素抽出層の水素分圧の上昇を抑えることができ、水素分離効率を向上することができる。パージガスとしては、水蒸気その他の凝縮性ガスや不活性ガスを用いることができる。水素の抽出にパージガスを利用しない場合には、側面の3方向に混合ガス層の流入口、排出口および水素抽出層の排出口を割り当てる態様で構成することができる。

【0012】

上記水素生成装置において、

前記積層構造は、複数の前記混合ガス層と複数の前記水素抽出層を備えており

、
前記複数の混合ガス層と前記複数の水素抽出層のうちの少なくとも一方は、少なくとも一部において所定のガスが各層を順次直列に流れるように接続する接続部を備えるようにしてもよい。

【0013】

上記積層構造にガス、特に混合ガスを流すときに、ガスの流路の長さが短いと、混合ガス中の水素を水素抽出層に十分に透過しきれない場合がある。水素が水素分離層を透過する速度に上限があるからである。水素を含有する混合ガスが混合ガス層を順次直列に流れるようにすることによって、単位体積当たりのガスの流路が長くなるので、水素抽出層への水素の透過量を増加させることができる。なお、各層において、複数の層は、その全ての層に所定のガスが直列に流れるように接続されている必要はなく、その一部において直列に流れるように接続されていけばよい。

【0014】

本発明には、水素分圧の観点から以下の効果もある。積層構造の水素生成装置では、それぞれのガスの流し方によって、混合ガス層と水素抽出層の水素分圧差が小さい部位が生じ、水素透過量が減少することがある。例えば、前述した矩形の積層構造について考える。図25は、改質ガス（混合ガス）を混合ガス層に直列に流した場合の混合ガス層と水素抽出層の水素分圧差の分布を示す説明図である。混合ガス層においては、改質ガスの供給口から排出口にかけて水素が抽出されるため水素分圧が低くなる。逆に、水素抽出層においては、パージガスの供給口から排出口にかけて水素分圧が高くなる。このため、改質ガスおよびパージガスの供給口付近では、水素分圧差が大きく、改質ガスおよびパージガスの排出口付近では、水素分圧差が小さい。図25（b）には、混合ガス層Aと水素抽出層との水素分圧差の分布を示した。図25（c）には、混合ガスBと水素抽出層との水素分圧差の分布を示した。積層構造において各混合ガス層に順次直列に改質ガスを流すことは、隣り合う混合ガス層では改質ガスが対向するように流れることを意味している。このため、図25（b）、（c）からも分かるように、水素

分圧差の分布は改質ガスの流れ方向（X軸方向）で反転し、水素抽出層での水素分圧がX軸方向で平均化される。同様にパージガスについても各水素抽出層に順次直列に流すことによって、各水素抽出層間の水素分圧の分布を積層構造全体として平均化できる。この結果、混合ガス層から水素抽出層への水素の透過量を増加させることができる。

【 0 0 1 5 】

上記水素生成装置において、

前記混合ガス層と前記水素抽出層のうちの少なくとも一方は、所定のガスが蛇行して流れるように形成されている層を含んでいてもよい。

【 0 0 1 6 】

例えば、各層内にガスの流れを制限する仕切りを設けることによってガスを蛇行させることができる。このようにすることによっても、ガス流路を長くし、更に、水素分圧差の分布を平均化させることができるので、混合ガス層から水素抽出層への水素の透過量を増加させることができる。なお、ここで「蛇行して流れる」とは、S字形をつなぎ合わせた形に流れる状態だけでなく、U字形に流れる状態も含んでいる。各層が複数の層を有するときには、その全ての層がガスが蛇行して流れるように形成されていてもよいし、一部の層がガスが蛇行して流れるように形成されていてもよい。

【 0 0 1 7 】

なお、上記水素生成装置において、

前記混合ガス層と前記水素抽出層のうちの少なくとも一方の前記流入口と前記排出口とが前記積層構造の同一方向に存在するようにしてもよい。こうすることによって、水素生成装置の配管の配置をコンパクトにすることが可能となり、水素生成装置を小型化することができる。

【 0 0 1 8 】

上記水素生成装置において、

前記水素分離層の一層は、大面積で一体的に形成することも可能ではあるが、前記水素分離層は、水素分離金属を担持した複数の小片基材と、該小片基材を2次元的な配列で保持する保持機構とを有するようにしてもよい。

【 0 0 1 9 】

水素分離層は、水素透過率の観点から薄膜化が要求されている一方、強度も要求されている。本発明では、水素分離膜を小面積にすることにより、曲げ強度を向上することができるとともに、強度の強い保持機構を用いて小面積の水素分離金属を担持した複数の小片基材を2次元的な配列で保持できるので、水素分離層の強度を向上することができる。更に、水素分離層の強度の向上により、水素分離層の薄膜化が可能となり、水素透過率を向上することができる。

【 0 0 2 0 】

水素分離層は、面内で水素分離金属を均一に分布させ、均一な水素分離性能を実現することが望ましい。水素分離層の製造は、大面積になるほど水素分離金属の分布の均一性を確保することが困難となるので、水素分離性能の面内分布の観点から、小面積の水素分離層の製造よりも難しく、歩留まりが低下する。従って、比較的歩留まりのよい小面積の水素分離層を複数2次元的な配列で保持することによって、水素分離層の製造工程における歩留まりを向上することができる。

【 0 0 2 1 】

例えば、前記保持機構は、前記小片基材を嵌合可能な嵌合部を有するフレームであるものとすることができる。

【 0 0 2 2 】

こうすることによって、水素分離層の製造を容易に行うことができる。また、このフレームは、小片基材を嵌合した際に、その部分が凹んだ状態になるようにすれば、水素分離層（小片基材）と多孔質体とが全面にわたって直接接触することを回避するためのスペーサとしても機能する。なお、前記小片基材の形状は、限定されるものではなく、多角形でも円形でもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明の第1および第2の構成においては、前記積層構造全体を被覆する気密性のケーシング部材を備えるものとすることが望ましい。こうすることにより、積層構造からのガスの漏洩、異種のガス同士の混合を抑制できる、即ち、シール性を向上することができる。また、外部からの衝撃に対し積層構造を保護することもできる。ケーシング部材は、かかる目的に添った種々の材料および形状で構

成することができ、特に金属製とすることが望ましい。

【0024】

かかるケーシング部材には、前記混合ガス層および水素抽出層におけるガスの各流入口および排出口にそれぞれ連通し、前該積層構造と外部とのガスの供給または排出を行うマニホールドを備えることも望ましい。こうすれば、各層のガスの供給、排出を比較的容易に行うことができる。水素抽出層にパージガスを供給する場合には、各流入口、排出口に連通する4カ所のマニホールドが設けられる。パージガスを供給しない場合には、3カ所のマニホールドが設けられる。マニホールドと積層構造とのガスの供給、排出は種々の構成が適用可能である。

【0025】

なお、上記水素生成装置において、

前記マニホールドは、前記混合ガス層および前記水素抽出層における各流入口側に流入ガスの流量を均一化するためのガス流入量均一化機構を備えるようにすることが好ましい。ガス流入量均一化機構としては、例えば、オリフィスを設けたバッフル板を用いた機構が適用できる。

【0026】

こうすることによって、各混合ガス層における水素分圧の分布を均一化できるので、各水素抽出層における水素透過量を均一化し、効率よく水素を分離することができる。

【0027】

上記水素生成装置において、

前記ケーシング部材は、前記混合ガス層におけるガスの流入口と前記水素抽出層におけるガスの流入口との間、前記混合ガス層におけるガスの流入口と前記水素抽出層におけるガスの排出口との間、前記混合ガス層におけるガスの排出口と前記水素抽出層におけるガスの流入口との間、前記混合ガス層におけるガスの排出口と前記水素抽出層におけるガスの排出口との間の少なくとも一部にガスのリークを防止するガスリーク防止機構を備えるようにしてもよい。

【0028】

こうすることによって、積層構造とマニホールドとの接合部での気密性が完全

でなくてもガスのリークを防止することができる。

【 0 0 2 9 】

なお、前記ガスリーク防止機構は、前記流入口および前記排出口におけるガス圧力よりも圧力が高い所定のガスを前記流入口および前記排出口に流すための流路を備える機構としてもよい。

【 0 0 3 0 】

前記流入口および前記排出口に圧力の高い所定のガスを流すことによって、相互間の気密性が悪い部位があっても、相互間のガスの流れを遮断し、リークを防止することができる。

【 0 0 3 1 】

ガスリーク防止機構の流路に流すガスとしては、例えば、水蒸気を用いることができる。

【 0 0 3 2 】

前述したように、水素生成装置は原料ガスと水との化学反応によって水素を生成する。このため、従来の水素生成装置においても水蒸気は用いられている。従って、新たにガスリーク防止機構のためのガスを準備することなく比較的容易にガスリーク防止機構を構成することができる。

【 0 0 3 3 】

前記ケーシング部材と前記積層構造との間に緩衝材を挟むことも望ましい。緩衝材としては、耐熱性、耐燃性のガラスウール等を用いることができる。緩衝材の作用により、積層構造とケーシングとの間のシール性を確保するとともに、外部からケーシングを介して積層構造に加えられる衝撃を緩和することができる。ケーシングと積層構造の熱膨張率の相違に起因する熱応力を緩和することができる。

【 0 0 3 4 】

各多孔質体においてガスが流れる流路は種々の方法で形成することができるが、一例として、前記多孔質体は側面の一部を緻密な構造にすることによって内部のガスの流れ方向を規制する規制構造を備えるものとすることができる。例えば、緻密質セラミックスを側面に用いることができる。多孔質体と一体構造でガス

の流路を形成することができるため、製造が容易となる利点がある。矩形の層において対向する両辺を緻密な構造にすれば、矩形の各頂点近傍におけるシール性を向上することができる。

【 0 0 3 5 】

本発明の第 1 および第 2 の構成においては、前記混合ガス層および水素抽出層におけるガスの流入口および排出口の相互間にシールを施すものとしてもよい。こうすることにより異種のガスの混合を抑制することができる。シールは、アルミナ、ガラス等をコーティングすることで可能となる。一例として、矩形の層を積層し、各流入口および排出口がそれぞれの側面に統一的に設けられている場合には、各頂点近傍をシールすればよい。一般に矩形の頂点近傍は、シール性が比較的損なわれやすい部位であるため、別途シール部材を設ける利点大きい。

【 0 0 3 6 】

本発明の第 1 および第 2 の構成は任意の数の層を積層して構成することができるが、一例として、前記各層は、両端に前記水素抽出層が位置する状態で積層されていることが望ましい。全ての混合ガス層の両面に水素抽出層が存在する構成となる。こうすることにより、水素を効率的に抽出することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明は、水素ガスを含有する混合ガスの供給を受けて、水素を分離する機構として構成することができる。また、水素原子を含む所定の原料の供給を受けて化学反応により水素を生成するとともに、生成された水素を分離する機構として構成することもできる。後者の場合には、前記混合ガス層に、供給されるガスの種類に応じた所定の化学反応を促進するための触媒を担持することにより、構成可能である。なお、化学反応としてはいわゆる改質反応、シフト反応が挙げられる。メタノール、天然ガスなどの原料の供給を受ける場合には、改質反応を促進する触媒を担持すればよい。改質反応後の混合ガスの供給を受ける場合には、シフト反応を促進する触媒を担持すればよい。化学反応は必ずしも水素を生成する反応に限定されるものではない。混合ガスの供給を受ける場合において、混合ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化する反応を行わせるものとしてもよい。こうすることにより、水素分離層にピンホールが存在した場合でも、燃料電池にとって

有害な一酸化炭素が水素ガス中に混じることを抑制できる。

【 0 0 3 8 】

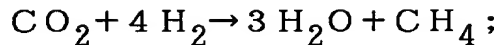
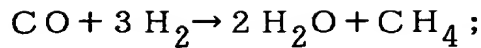
本発明において、水素分離層は、種々の構成を適用可能である。水素分離膜としては、パラジウムまたはパラジウム銀合金で形成された膜や、これらの金属をセラミックスのような多孔質支持体にめっき、化学蒸着法（CVD）、物理蒸着法（PVD）等によりコーティングしたものが知られている。また、前記水素分離層は、多孔質支持体の細孔に水素分離金属を担持して形成された層とすることも好ましい。かかる水素分離層は、例えばセラミックス等の多孔質支持体の細孔に微細化されたパラジウムその他の水素分離金属を担持することにより形成される。担持方法は、水素分離金属を含有した溶液に多孔質支持体を浸透させる含浸担持法、水素分離金属を有機溶剤中に混ぜたペーストを多孔質支持体表面に塗布し焼成する方法などを用いることができる。このように多孔質支持体の細孔内に微細化された水素分離金属を担持することにより、混合ガスと水素分離金属との接触面積を実質的に増大することができ、水素分離効率の向上を図ることができる。水素分離層の強度を向上することもできる。

【 0 0 3 9 】

本発明においては、水素分離層に存在するピンホール等によって水素抽出層に一酸化炭素が混入する場合への対策として、ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる化学反应用の低減触媒を担持した一酸化炭素低減層を、前記透過された水素の流路内に備えることも望ましい。こうすれば、一酸化炭素が混入した場合でも、その悪影響を回避することができる。特に、生成された水素ガスを燃料電池に供給する場合には、電極の被毒を防ぐことができる点で有効である。

【 0 0 4 0 】

低減触媒は、一酸化炭素の選択酸化用の触媒など種々の触媒を用いることができる。一例として、一酸化炭素をメタン化する触媒を用いることが望ましく、より具体的には、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）のいずれかを含む触媒を用いることが望ましい。これらを単独で用いても良いし、他の触媒とともに用いてもよい。メタン化とは、次式の反応をいう。ガス中に二酸化炭素が存在する場合には、そのメタン化も同時に進行する。



【 0 0 4 1 】

メタン化反応は約 1 4 0℃以上で生じることが知られている。一般に改質反応は原料に応じて 3 0 0℃～8 0 0℃程度で生じるため、改質反応後の高温ガスの供給により、格段の温度制御を施さなくてもメタン化反応を促進することができる。

【 0 0 4 2 】

メタン化は、上式の通り、一酸化炭素等と水素との反応であるから、水素分離層を透過したガス中に存在する成分のみで起きうる反応である。従って、一酸化炭素低減層に反応用に別途特定のガスを供給する機構を設ける必要がない。つまり、水素生成装置の構成の複雑化を回避しつつ、一酸化炭素濃度を低減することができる利点がある。

【 0 0 4 3 】

一酸化炭素低減層は、種々の態様で形成可能である。

例えば、水素分離層は、多孔質支持体の表層に水素分離膜を形成して構成された層である場合には、一酸化炭素低減層は、該多孔質支持体の前記水素分離膜が形成されていない部位に、前記低減触媒を担持することにより形成できる。つまり、多孔質支持体には、水素分離膜と一酸化炭素低減層の両者が一体的に形成されることになる。一酸化炭素低減層は、水素分離膜と混在して形成される訳ではなく、水素分離膜よりも下流側に形成される。

【 0 0 4 4 】

ここで、多孔質支持体と一体的に水素分離膜が形成された水素分離層とは、多孔質支持体の細孔に水素分離金属を担持して形成された層、支持体の表面に水素分離膜を貼り付け、コート等して形成された層の双方が含まれる。一酸化炭素低減層は、水素分離膜と対向する面に低減触媒をコートする方法、多孔質支持体内部に低減触媒を担持する方法によって形成できる。低減触媒をコートする場合には、物理蒸着法（PVD）、化学蒸着法（CDV）などの気相蒸着法、低減触媒を担持したアルミナ等の粉末をスラリー状にしてコートする方法、メッキ法など

を適用することができる。セラミックス系の多孔質支持体に担持する場合には、先に水素分離金属の担持方法として説明した種々の方法によって低減触媒自体を担持すればよい。金属セルメットなど、金属系の多孔質支持体の場合には、低減触媒と支持体との合金化を回避するため、アルミナ等のセラミックスをコートした上で低減触媒を担持することが望ましい。

【 0 0 4 5 】

また、一酸化炭素低減層は、前記水素抽出層内に前記低減触媒を担持することによって、前記水素抽出層と一体的に形成してもよい。かかる構成は、水素抽出層が多孔質支持体で形成されている場合には、低減触媒を支持体内に担持することにより実現される。水素抽出層が空隙となっている場合には、ペレット状の低減触媒を充填することにより実現される。なお、このように水素抽出層と一体的に一酸化炭素低減層を形成する場合、水素分離層は、多孔質支持体に水素分離金属を担持した構成に限らず、セラミックス、樹脂等の多孔質分離膜など種々の分離膜を適用可能である。

【 0 0 4 6 】

本発明では、第 3 の構成として、

水素ガスを含む混合ガスが流れる混合ガス層と、

水素ガスのみを選択的に透過する水素分離層と、

前記水素分離層により分離された水素が流れる水素抽出層と、

を備え、

前記混合ガス層および前記水素抽出層は、それぞれ側面にガス流入口とガス流出口とを有するメタルフレームで形成されており、

前記各層は、前記混合ガス層と前記水素抽出層との間に前記水素分離層が介在する状態で前記メタルフレーム間を接合した積層構造を成すものとした。

【 0 0 4 7 】

メタルフレームは、加工が容易であり、上記構成によって、前記積層構造の強度を向上することができる。また、金属であるため、水素生成装置の他の構成要素との接続も容易に行うことができる。

【 0 0 4 8 】

上記水素生成装置において、

前記積層構造は、前記混合ガス層と前記水素抽出層との間でのガスのリークを防止するガスリーク防止機構として、前記混合ガス層および前記水素抽出層におけるガス圧力よりも圧力が高い所定のガスを流すための流路を備えるようにしてもよい。

【 0 0 4 9 】

こうすることによって、積層構造において気密性の悪い部位があっても、その部位からは前記所定のガスがリークし、混合ガス層と水素抽出層との間でのガスの混合を防止し、所望のガスを所望の経路で流すことができる。また、本発明では、混合ガス層と水素抽出層とはメタルフレームを用いて構成されるため、ガスリーク防止機構を容易にメタルフレームと一体的に作製することができる。

【 0 0 5 0 】

なお、上記ガスリーク防止機構の流路に流すガスとしては、例えば、水蒸気を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

水素生成装置は原料ガスと水との化学反応によって水素を生成する。このため、従来の水素生成装置においても水蒸気は用いられている。従って、新たにガスリーク防止機構のためのガスを準備することなく、ガスリーク防止機構を構成することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明の水素生成装置は、水素の生成が要求されるシステムに幅広く適用でき、一例として燃料電池に供給する燃料ガスを生成するシステムとして適用することができる。車載用の燃料電池に対し、車上で水素ガスを生成するシステムとして適用することもできる。

【 0 0 5 3 】

【発明の実施の形態】

A. 第 1 実施例：

図 1 は第 1 実施例の水素生成装置における水素分離機構の斜視図である。水素生成装置は、まず、メタノール、天然ガスなどの所定の原料を改質し、水素およ

び一酸化炭素などを含有する改質ガスを生成する。次に、水素分離機構によって改質ガスから水素を抽出して水素リッチなガスを生成する。生成されたガスは、燃料電池の燃料ガスなどの用途に利用できる。原料を改質するユニットについては、周知の構成を適用可能であるため、図 1 では、図示を省略した。

【 0 0 5 4 】

本実施例における水素分離機構は、水素を選択的に透過する性質の水素分離膜を利用して水素を分離する水素分離フィルタ 2 0 0 と、それを被覆するケーシング 1 0 0 とから構成される。水素分離機構に改質ガス、および抽出された水素を運搬するためのパージガスを供給すると、水素分離フィルタ 2 0 0 の作用によって水素が分離され、パージガスとともに排出される。水素が分離された後の改質ガスは排気となる。パージガスは、水蒸気などの凝縮性ガスその他の不活性ガスを用いることができる。

【 0 0 5 5 】

図 1 に示す通り、ケーシング 1 0 0 には前面に改質ガスを供給するためのマニホールド 1 0 3 が設けられている。左側面には、パージガスを供給するためのマニホールド 1 0 1 が設けられている。右側面には、パージガスとともに抽出された水素を排出するマニホールド 1 0 2 が設けられている。図 1 では死角となる背面には水素が分離後のガスを排出するためのマニホールドが設けられている。

【 0 0 5 6 】

図 2 は水素分離フィルタ 2 0 0 の斜視図である。水素分離フィルタ 2 0 0 は、改質ガスが流れる改質ガス層 2 3 0、改質ガスから水素を分離する分離層 2 2 0、パージガスおよび抽出された水素が流れる抽出層 2 1 0 の 3 種類の矩形層が積層されて構成されている。積層は、「抽出層 2 1 0、分離層 2 2 0、改質ガス層 2 3 0、分離層 2 2 0」の順で繰り返されている。最下層および最上層は、抽出層 2 1 0 となっている。このように積層することにより、各改質ガス層 2 3 0 は、上下を抽出層 2 1 0 で挟まれることになるため、水素の分離効率を向上することができる利点がある。抽出層 2 1 0 が最下層および最上層とならない積層方法を採用しても構わない。

【 0 0 5 7 】

改質ガス層 2 3 0 および抽出層 2 1 0 はそれぞれ多孔質のセラミックスで形成されている。本実施例では、良好なガスの流れを確保するために、いわゆるフォームと呼ばれるセラミック多孔質体を用いた。フォームとは、発泡ウレタンとセラミックス原料を混ぜ、焼成することにより形成され、発泡ウレタンの隙間に存在したセラミックスのみが骨格として残った多孔質材料である。

【 0 0 5 8 】

改質ガス層 2 3 0 および抽出層 2 1 0 の側面には、ガスが漏れることを防止するためのシールが施されている。図 1 中にハッチングを付した部分がシールである。シール材としては、アルミナ、ガラス等を用いることができる。図示する通り、水素分離フィルタの上下面も同様にシールされている。

【 0 0 5 9 】

改質ガス層 2 3 0 および抽出層 2 1 0 におけるガスの流れ方向が、それぞれの層で統一される条件、かつ、前者と後者が直交する条件を満たすように、それぞれの層は積層されている。こうすることにより、ガスの供給および排出を水素分離フィルタ 2 0 0 の 4 側面からそれぞれ行うことができる。例えば、マニホールドから供給された改質ガスは、各改質ガス層 2 3 0 に分かれて流れ、背面の排気用マニホールドに集約されて排出される。マニホールドから供給されたパージガスは、各抽出層 2 1 0 に分かれて流れ、右側面のマニホールドに集約されて排出される。このように、改質ガス層 2 3 0 と抽出層 2 1 0 におけるガスの流れ方向を統一することにより、マニホールドの構造を簡素化できる利点がある。各層に適切なガスを供給、排出可能であれば、改質ガス層 2 3 0 および抽出層 2 1 0 におけるガスの流れ方向は、上述の条件を満足する必要はない。

【 0 0 6 0 】

図 3 は水素分離フィルタ 2 0 0 とケーシング 1 0 0 との組み付け部近傍の拡大断面図である。図 1 中の A - A 断面に相当する。水素分離フィルタ 2 0 0 は、緩衝材 1 1 1 を挟んでケーシング 1 0 0 に組み付けられている。緩衝材 1 1 1 は、耐熱性、耐燃性に優れた材料が適しており、例えばガラスウールを用いることができる。緩衝材を挟むことにより、水素分離フィルタ 2 0 0 とケーシングとの間でのガスのリークを回避しつつ、ケーシング 1 0 0 を介して水素分離フィルタ 2

00に加えられる外力の緩和、ケーシング100と水素分離フィルタ200の熱膨張率の差に起因する熱応力の緩和を図ることができる。

【0061】

図3には、水素が分離される様子を併せて示した。改質ガスは改質ガス層230を図中の左から右方向に流れる。パージガスは抽出層210を紙面に直交する方向に流れる。抽出層210の側面には、図中の左右方向へのガスの漏れを防ぐシール210sが施されている。改質ガス中の水素は、分離層220の作用により、上下に位置する抽出層210にそれぞれ抽出され、パージガスとともに外部に排出される。

【0062】

図4は分離層220の拡大断面図である。本実施例では、セラミックス等の多孔質支持体221の細孔に水素の選択透過性を有する分離金属222を担持して構成した。図は模式的なものであり、実際には、微細化された分離金属222は細孔を実質的に塞ぐ状態で担持されている。分離金属222としては、例えば、パラジウム、パラジウム合金を適用できる。かかる構造の分離層220は、分離金属222の溶液に多孔質支持体221を浸す方法、即ち含浸担持法で形成することができる。多孔質支持体221の表面に分離金属222を含有する有機溶剤のペーストを塗布した後、加熱するものとしてもよい。このように多孔質支持体の細孔に分離金属222を担持すれば、分離層220内部で改質ガスと分離金属222とが接触可能となる。従って、分離金属単体の薄膜に比較して改質ガスと分離金属との接触面積が増大し、水素の分離効率を向上することができる。多孔質支持体により、分離層220の強度を確保することができる利点もある。分離層220は、かかる構成のみならず、分離金属単体の薄膜を適用しても構わない。

【0063】

図5は分離層220と抽出層210の接触部の拡大断面図である。図示する通り、両者は緩衝材211を挟んで積層されている。緩衝材211は、例えば、カーボクロス、カーボンペーパー、ガラスウールを用いることができる。緩衝材211を挟むことにより、分離層220が多孔質体で形成された抽出層210と

直接接触することを回避できる。従って、両者間の摩擦等による分離層 2 2 0 の損傷を回避できる。改質ガス層 2 3 0 と分離層 2 2 0 との間にも同様の緩衝材 2 1 1 が挟まれている。

【 0 0 6 4 】

次の態様で、分離層の保護を図ることもできる。図 6 は変形例としての分離層 2 2 0 A と抽出層 2 1 0 A の接触部の拡大断面図である。変形例では、各層にそれぞれ突起 2 1 2, 2 2 2 が設けられている。突起 2 1 2, 2 2 2 の作用により、分離層 2 2 0 A と抽出層 2 1 0 A が全面に亘って直接接触するのを回避できる。従って、分離層 2 2 0 A が損傷を受ける領域を抑制でき、分離層 2 2 0 A をある程度保護できる。水素分離作用への寄与が低い領域、例えば各層の周辺近傍などに突起 2 1 2, 2 2 2 を設けることが望ましい。

【 0 0 6 5 】

また、次の態様で、分離層の保護を図ることもできる。図 7 は、変形例としての分離層を示す説明図である。この分離層は、改質ガス層 2 3 0 や抽出層 2 1 0 と同じサイズのメタルフレーム 2 2 0 m に設けられた複数の穴部 2 2 0 h に複数の分離膜プレート 2 2 0 f を嵌め合わせて形成される。分離膜プレート 2 2 0 f は、図 4 を用いて説明した分離層 2 2 0 と同じ構成である。分離層分離膜プレート 2 2 0 f の厚さは、メタルフレーム 2 2 0 m の厚さよりも薄い。そして、メタルフレーム 2 2 0 m は、穴部 2 2 0 h に分離膜 2 2 0 f を嵌め合わせても、その部分ではメタルフレーム 2 2 0 m から凹んだ状態となるように加工されている（図 7（b））。

【 0 0 6 6 】

このような小面積の分離膜プレート 2 2 0 f をメタルフレーム 2 2 0 m に嵌め合わせて分離層を形成することにより、分離層の強度を向上することができる。更に、分離層の強度の向上により分離膜プレート 2 2 0 f の薄膜化が可能となり、水素分離機構の小型化および水素透過率の向上が図れる。実際の使用に際しては、分離膜プレート 2 2 0 f を複数用いるため熱応力等を複数箇所に分散することができ、分離層の破損を抑制することができる効果もある。

【 0 0 6 7 】

大面積の分離膜プレートを作製することは、水素分離性能の面内分布の観点から小面積の分離膜プレート 2 2 0 f の製造よりも難しく、歩留まりが低下する。小面積の分離膜プレート 2 2 0 f は歩留まりがよいので、分離層作製時の歩留まりを向上することができる。なお、図 7 には、矩形の分離膜プレート 2 2 0 f を示したが、他の多角形であってもよいし、円形であってもよい。

【 0 0 6 8 】

図 8 は、図 7 に示した分離層と、抽出層 2 1 0 と改質ガス層 2 3 0 との接触部の拡大断面図である。このような態様により、分離膜プレート 2 2 0 f が抽出層 2 2 0 や改質ガス層 2 3 0 と直接接するのを回避し、分離膜プレートの損傷を抑制できる。なお、メタルフレーム 2 2 0 m の代わりに、緻密質セラミックスを用いるようにしてもよい。

【 0 0 6 9 】

以上で説明した第 1 実施例の水素分離機構は、積層構造を採ることにより、装置の小型化、製造コストの低減を図ることができる。この際、各層を多孔質体で形成することにより、水素分離フィルタ 2 0 0 の強度を向上することができる。さらに、先に説明した種々の作用により、水素を効率的に分離することができる。

【 0 0 7 0 】

B. 第 1 実施例の変形例：

図 9 は変形例としての水素分離フィルタ 2 0 0 A の斜視図である。第 1 実施例の水素分離フィルタ 2 0 0 に対し、積層構造の四隅にシール 2 4 0 を備える点で相違する。シール 2 4 0 の材料は、例えば、アルミナ、ガラス等を適用できる。その他の構造は第 1 実施例の水素分離フィルタ 2 0 0 と同じである。

【 0 0 7 1 】

各層の側面のみをシールした場合、積層構造の四隅はシールが行き届かず、各ガスのリークが生じやすい。変形例のように四隅にシール 2 4 0 を施すことにより、かかるリークをより確実に回避できる。従って、水素分離機構の信頼性を向上することができる。

【 0 0 7 2 】

次に、マニホールド間のガスのリーク防止機構について説明する。図 1 0 は、マニホールド間のガス防止機構を示す説明図である。図 1 0 (b) は、図 1 0 (a) に示した水素分離機構の斜視図の斜線で示した改質ガス供給口とパージガス供給口との境界部分を A 方向から見た断面図である。ガスケット 3 0 を水素分離フィルタ 2 0 0 A のシールした隅の部分と、改質ガス用のマニホールド 1 0 3 およびパージガス用のマニホールド 1 0 1 とで挟んでシールする。ガスケット 3 0 とマニホールド 1 0 1, 1 0 3 とで囲まれた空間は、スチーム供給流路 5 0 として用いられる。スチーム供給流路 5 0 には、改質ガスやパージガスよりも若干圧力の高い水蒸気が供給される。本実施例では、約 $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ (1 kgf/cm^2) 程度の圧力差を持たせた。このようにすれば、ガスケット 3 0 とマニホールド 1 0 1, 1 0 3 間、ガスケット 3 0 と水素分離フィルタ間の気密性が悪い部位があっても、そこから改質ガス供給口やパージガス供給口に水蒸気がリークするのみで、改質ガスとパージガスとの混合を防止できる。このようなガスリーク防止機構は、水素分離フィルタ 2 0 0 A の四隅に適用することができる。

【 0 0 7 3 】

図 1 1 は、マニホールド間のガスリーク防止機構の変形例を示す説明図である。先に示したガスリーク防止機構では、ガスケット 3 0 をマニホールド 1 0 1, 1 0 3 と水素分離フィルタ 2 0 0 A とで挟むことによってスチーム供給流路 5 0 を形成していたが、この変形例では、スチーム供給流路 5 0 A が予めマニホールドと一体的に形成されている。そして、スチーム供給流路 5 0 A には、改質ガス供給口側に水蒸気を流すための水蒸気供給溝 5 1 と、パージガス供給口側に水蒸気を流すための水蒸気供給溝 5 2 が形成されている。この構成では、改質ガス供給口とパージガス供給口に積極的に、改質ガスやパージガスよりも圧力の高い水蒸気を流す。これにより、改質ガスとパージガスとの混合を防止することができる。

【 0 0 7 4 】

C. 第 2 実施例：

図 1 2 は第 2 実施例としての水素分離フィルタ 3 0 0 の斜視図である。第 1 実施例と同様、改質ガス層 3 3 0、分離層 3 2 0、抽出層 3 1 0 の 3 種類の層が積

層されている。ガスの流れ方向も第 1 実施例と同様である。第 2 実施例では、改質ガス層 3 3 0 および抽出層 3 1 0 の側面のシール部材 3 3 0 s、3 1 0 s の構造が第 1 実施例と相違する。分離層 3 2 0 は第 1 実施例の分離層 2 2 0 と同じ構造である。

【0075】

図 1 3 は第 2 実施例における抽出層 3 1 0 の斜視図である。抽出層 3 1 0 は、第 1 実施例と同様の多孔質体で形成された中央部材 3 1 0 f と、その両側を挟むシール部材 3 1 0 s から構成される。図中でハッチングを付した部分がシール部材 3 1 0 s であり、ガスが流れない素材、例えば緻密性セラミックスで形成されている。パージガスおよび水素は、中央部材 3 1 0 f の部分のみを流れる。改質ガス層 3 3 0 も同様に構成されている。

【0076】

第 2 実施例の水素分離フィルタ 3 0 0 によれば、側面のシール性が向上する利点がある。特に、積層構造の四隅でシール性を大きく向上することができる。図 1 2 において、領域 C に示される通り、水素分離フィルタ 3 0 0 の四隅近傍では、緻密性セラミックスのみが積層される。従って、四隅近傍でのガスのリークをより確実に抑制することができる。先に変形例（図 9）で示したシール 2 4 0 と同等の効果を、積層構造自体で実現することができ、製造コストを低減することができる利点がある。

【0077】

D. 第 2 実施例の変形例：

第 2 実施例においては、抽出層 3 1 0 の中央部材 3 1 0 f を除去してもよい。つまり、シール部材 3 1 0 s をスペーサとして活用し、抽出層 3 1 0 のガス流路を中空にして構成してもよい。改質ガス層 3 3 0 を中空にして構成することも可能である。

【0078】

第 1 実施例および第 2 実施例において、改質ガス層にシフト反応触媒または一酸化炭素の酸化反応触媒を担持してもよい。シフト反応触媒を担持すれば、水と改質ガス中の一酸化炭素から、改質ガス層内で水素を生成することができ、水素

の生成効率を向上することができる。酸化反応触媒を担持すれば、改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減することができる。従って、分離層にピンホールがあった場合でも、抽出層への一酸化炭素の漏れを抑制できる。生成された水素を燃料電池に供給する場合、燃料電池の電極に悪影響を与える一酸化炭素の水素ガスへの混入を抑制できる点で有効である。

【 0 0 7 9 】

第 1 実施例および第 2 実施例において、改質ガス層に改質触媒を担持し、メタノールなど改質反応前の原料を水素分離機構に供給するものとしてもよい。改質ガス層で原料を改質して水素を生成しつつ、抽出層で水素を取り出すことができる。別途、改質反応を行うユニットを省略できるため、水素生成装置全体の小型化を図ることができる。上述の複数の触媒を改質ガス層に担持し、複数の反応を並行して行わせるものとしてもよい。

【 0 0 8 0 】

上述の実施例では、各層を平板状に形成したが、凹凸を有する形状としてもよい。こうすれば、各層の実質的な表面積を増大でき、水素の分離効率を向上することができる。

【 0 0 8 1 】

E. 第 3 実施例：

以上の実施例では、水素分離膜を用いて水素を分離する構成について例示した。水素分離膜は薄膜であるため、ピンホールの存在、部分的な破損等によって、改質ガス中の一酸化炭素が水素ガスに混入する可能性もある。第 3 実施例では、一酸化炭素の混入による影響を低減するための機構を備える構成について例示する。この機構は、分離された水素の流路中の一酸化炭素をメタン化するための触媒を担持することにより構成される。

【 0 0 8 2 】

第 3 実施例における水素生成装置の概略構成は、第 1 実施例（図 1）と同じである。水素分離フィルタ 2 0 0 の積層構造（図 2）も第 1 実施例と同じである。第 3 実施例では、水素分離層の構成が第 1 実施例と相違する。

【 0 0 8 3 】

図 1 4 は第 3 実施例の水素分離層 2 2 0 B の拡大図である。水素分離層 2 2 0 B は、セラミックス等の多孔質支持体 2 2 1 B の細孔に水素の選択透過性を有する分離金属を担持して構成されている。分離金属が担持された分離金属層 2 2 2 B の構造は、第 1 実施例（図 4）と同じである。水素分離層 2 2 0 B は、分離金属層 2 2 2 B と対向する面側にメタン化触媒層 2 2 3 B が形成されている。メタン化触媒層 2 2 3 B には、多孔質支持体 2 2 1 B の細孔に、一酸化炭素をメタン化する触媒が担持された層である。触媒としては、Ni、Ru、Rh などが適用できる。

【 0 0 8 4 】

メタン化触媒層 2 2 3 B は、種々の方法で形成可能である。第 1 に多孔質支持体 2 2 1 B の表面にメタン化触媒をコートして形成することができる。コートには、物理蒸着法（PDV）、化学蒸着法（CDV）などの気相蒸着法を用いることができる。触媒を担持したアルミナ等の粉末をスラリー状にして、多孔質支持体 2 2 1 B に塗布してもよい。メッキ法によって形成してもよい。

【 0 0 8 5 】

第 2 に多孔質支持体 2 2 1 B にメタン化触媒を直接担持してもよい。多孔質支持体 2 2 1 B にセラミックスを用いる場合には、その細孔内にメタン化触媒を直接担持させることができる。この方法では、アルミナ等に触媒を担持させる工程を省略することができる利点がある。担持方法は、分離層 2 2 0 の構成（図 4 参照）で列挙した種々の方法を適用可能である。多孔質支持体 2 2 1 B に金属セルメットなど金属系の素材を用いる場合には、メタン化触媒と支持体との合金化を回避するため、アルミナ等の粉末をコートした後にメタン化触媒を担持する方法、またはアルミナ等の粉末にメタン化触媒を担持させた上でコートする方法を採ることが望ましい。

【 0 0 8 6 】

図 1 4 には、水素分離相 2 2 0 B と併せて、積層時の改質ガス層 2 3 0、抽出層 2 1 0 も示した。改質ガス層 2 3 0 に供給された改質ガス中の水素は、図示する通り、分離金属層 2 2 2 B により抽出層 2 1 0 側に抽出される。メタン化触媒層 2 2 3 B は、分離金属層 2 2 2 B よりも下流に配置されている。ピンホールや

局所的な破損に起因して、一酸化炭素が分離金属層 2 2 2 B を透過した場合、一酸化炭素はメタン化触媒層 2 2 3 B で、メタン化される。この反応には、分離金属層 2 2 2 B を透過した水素の一部が用いられる。つまり、メタン化触媒層 2 2 3 B には、反応用に特定のガスを別途供給する機構を設ける必要はない。

【 0 0 8 7 】

メタン化反応は、約 1 4 0 ℃ 以上で生じることが知られている。一般に改質反応は、原料に応じて 3 0 0 ℃ ～ 8 0 0 ℃ 程度で生じるため、改質ガスはメタン化の反応温度以上となっている。本実施例の構成によれば、高温状態のガスの供給により、格段の温度制御を施さなくてもメタン化反応を促進することができる。

【 0 0 8 8 】

以上で説明した第 3 実施例の水素生成装置によれば、メタン化触媒層 2 2 3 B の作用により、生成された水素ガス中への一酸化炭素の混入を抑制することができる。このため、有害な成分である一酸化炭素の混入による悪影響を抑制できる。特に、生成された水素ガスが燃料電池に供給される場合には、その電極の被毒を回避できる利点がある。

【 0 0 8 9 】

メタン化触媒層 2 2 3 B での反応を生じさせるために、温度制御、特定のガスの供給が不要であるため、水素生成装置の構成の複雑化を招かない利点もある。

【 0 0 9 0 】

F. 第 3 実施例の変形例：

図 1 5 は第 3 実施例の変形例としての水素分離層 2 2 0 C の拡大図である。水素抽出層 2 1 0 C にメタン化触媒を担持させた構成を例示した。メタン化触媒層と水素抽出層とを一体的に構成した例に相当する。水素分離層 2 2 0 C は、第 1 実施例（図 4）に示した構成の他、種々の構成を適用可能である。例えば、パラジウムまたはパラジウム銀合金で形成された層、これらの金属をセラミックスのような多孔質支持体にコートして形成された層、セラミックスや樹脂等の多孔質分離膜などを適用できる。

【 0 0 9 1 】

水素抽出層 2 1 0 C には、メタン化触媒が担持されている。水素抽出層 2 1 0

Cが、セラミックス等の多孔質体で形成されている場合には、その細孔内にメタン化触媒を担持させればよい。担持方法は、分離層220の構成（図4参照）で列挙した種々の方法を適用可能である。第2実施例で例示した構成など、水素抽出層210Cが空隙となっている場合には、ペレット状にしたメタン化触媒を充填すればよい。

【0092】

このように水素抽出層210Cにメタン化触媒を担持した場合も、透過されたガス中への一酸化炭素の混入による悪影響を回避することができる。メタン化反応を生じさせるために、格別な温度制御、特定のガスの供給が不要となる利点は、第3実施例と同様である。

【0093】

G. 第4実施例：

上記実施例では、水素分離フィルタの複数の改質ガス層と複数の抽出層に改質ガスおよびパージガスをそれぞれ並行に流していた。換言すれば、各ガスが各層の最短経路を通過するように流していた。即ち、ガスの流路長は、各層の一辺の長さ相当である。

【0094】

図16は、改質ガスとパージガスとをそれぞれ並行に流した場合の改質ガス層と抽出層の水素分圧差の分布を示す説明図である。改質ガス層においては、改質ガスの供給口から排出口にかけて水素が抽出されるため水素分圧が小さくなる。逆に、抽出層においては、パージガスの供給口から排出口にかけて水素分圧が高くなる。このため、改質ガスおよびパージガスの供給口付近では、水素分圧差が大きく、改質ガスおよびパージガスの排出口付近では、水素分圧差が小さい（図16（b））。

【0095】

第4実施例では、改質ガスとパージガスの各層への流し方が第1実施例と異なる。図17は、第4実施例の第1のガスの流し方を示す説明図である。この例では、改質ガスとパージガスとをともに、それぞれ複数の改質ガス層と抽出層に順次直列に流す。このようにすれば、改質ガスの流路を長くすることができる。ま

た、複数の改質ガス層と抽出層において、各層を順次直列に流れる各ガスは対向するように流れ、前述した水素分圧差の分布を均一化できる。ある抽出層に着目したとき、水素分離層を挟んで隣の改質ガス層との水素分圧差が小さい領域では、水素分離層を挟んでもう片方の隣の改質ガス層との水素分圧差が大きい領域となる。従って、両隣の改質ガス層のいずれかから水素を抽出することができる。この結果、改質ガスからの水素の透過量を増加させることができる。

【 0 0 9 6 】

図 1 8 は、第 4 実施例の第 2 のガスの流し方を示す説明図である。この例では、改質ガスは、複数の改質ガス層に順次直列に流し、パージガスは、複数の抽出層に並列に流す。このようにしても、改質ガスからの水素の透過量を増加させることができる。

【 0 0 9 7 】

H. 第 4 実施例の変形例：

上記第 4 実施例では、ガスを複数の層に直列に流すことによってガスの流路を長くし、水素分圧差の均一化を図ったが、変形例では、これらを 1 層の中で行う。図 1 9 は、第 4 実施例の変形例のガスの流し方を示す説明図である。図 1 9 (b) , (c) に示したように、この例では、改質層 1 層中に仕切り板を設けて、改質ガス層中をガスが蛇行して流れるようにしている。改質層の周辺部には、所望の流路が得られるように、適宜シールがなされている（斜線部）。このようにすることによっても、水素の透過量を増加させることができる。この変形例は、抽出層についても同様に適用してもよい。なお、図 1 9 (c) に示したように、仕切り板を奇数枚とすれば、ガスの供給口と排出口とを同じ方向に設けることができる。こうすれば、ガス配管の配置をコンパクトにすることが可能になり、水素生成装置を小型化することもできる。

【 0 0 9 8 】

なお、上記第 4 実施例および第 4 実施例の変形例において、ガスを複数の層に順次直列に流したり、1 層中においてガスを蛇行させて流したりして、ガスの流路を長くし、水素の抽出量の増加を図る構成を示したが、これらは水素分離フィルタの積層構造の一部にこのような構成を含んでいればよい。

【 0 0 9 9 】

以上で説明した実施例において、複数の層に並行にガスを供給する場合には、ガスが各層に均等な流量で供給されることが好ましい。以下、複数の層にガスを均等な流量で供給するための手段について説明する。図 2 0、図 2 1 は、複数の層にガスを均等な流量で供給するための概念機構を例示する説明図である。これらの図は、それぞれマニホールド部およびケーシング 1 0 0 を含む改質ガス層 2 3 0 と分離層 2 2 0 と抽出層 2 1 0 の積層部の断面を表している。なお、図 2 0 (b) , (c) , (d) では、マニホールド部のみを示し、改質ガス層 2 3 0 と分離層 2 2 0 と抽出層 2 1 0 の積層部の図示は省略している。

【 0 1 0 0 】

図 2 0 (a) の例では、オリフィスを設けたバッフル板を設置したマニホールド 1 0 3 A を用いる。オリフィスの径を適当に設定することによって、ガス流量を調節することができる。マニホールド 1 0 3 A のガス供給口から離れるにつれてオリフィスの径を大きく設定し、各改質層 2 3 0 に均等な流量の改質ガスを供給することができる。

【 0 1 0 1 】

図 2 0 (b) の例では、図 2 0 (a) のバッフル板の上流側に更にじゃま板を設けたマニホールド 1 0 3 B を用いる。こうすることによって、各改質層 2 3 0 により均等な流量の改質ガスを供給することができる。

【 0 1 0 2 】

図 2 0 (c) の例では、改質ガスの供給方向をバッフル板と平行にしたマニホールド 1 0 3 C を用いる。こうすることによっても、各改質ガス層 2 3 0 に均等な流量の改質ガスを供給することができる。

【 0 1 0 3 】

図 2 0 (d) の例では、コーン型のバッフル板を設けたマニホールド 1 0 3 D を用いる。オリフィス径を一定とし、バッフル板の角度を適当に設定することによって、各改質ガス層 2 3 0 に均等な流量の改質ガスを供給することができる。

【 0 1 0 4 】

図 2 1 (a) の例では、マニホールド内にノズルを設け、そこから改質ガスを

噴出する。こうすることによって、改質ガスをマニホールド全域に均一に分散することができるので、各改質ガス層に均等な流量の改質ガスを供給することができる。

【 0 1 0 5 】

図 2 1 (b) の例では、マニホールド内に整流板を設ける。こうすることによって、改質ガスを整流し、各改質ガス層に均等な流量の改質ガスを供給することができる。

【 0 1 0 6 】

図 2 1 (c) の例では、改質ガス層の厚さをマニホールドのガス供給口からの距離に応じて変更して設定する。即ち、改質ガスの流路の断面積を変更して設定する。こうすることによって、圧力損失差により各改質ガス層に流れる改質ガスの流量を均等にすることができる。

【 0 1 0 7 】

図 2 1 (d) の例では、改質ガスの供給方向を改質ガス層と垂直にし、マニホールドの改質ガス供給口から離れるにつれてマニホールドを狭める。こうすることによって、各改質ガス層に均等な流量の改質ガスを供給することができる。

【 0 1 0 8 】

I. 第 5 実施例：

図 2 2 は、第 5 実施例としての水素分離フィルタ 4 0 0 の斜視図である。また、図 2 3 は、第 5 実施例としての水素分離フィルタ 4 0 0 の分解斜視図である。

水素分離フィルタ 4 0 0 は、メタルフレーム 4 1 0 と分離膜 5 0 0 をガスケット

(図示省略) を介して交互に積層して構成されている。メタルフレーム 4 1 0 の両面は、メタルフレーム 4 1 0 と分離膜 5 0 0 を交互に積層したときにメタルフレーム 4 1 0 の枠同士が接触するように分離膜 5 0 0 の厚さの約 $1/2$ 分凹ませている。この凹部には、分離膜 5 0 0 の位置決めのための突起 4 2 0 が形成されている。凹部の対角する位置には、メタルフレーム 4 1 0 を貫通する水蒸気を流すためのスチーム供給口 4 3 0 が設けられている。メタルフレーム 4 1 0 の対向する側面には、メタルフレーム 4 1 0 と分離膜 5 0 0 に囲まれた領域に改質ガスまたはパージガスを供給するためのガス供給口 4 4 0 と、ガスを排出するための

ガス排出口 4 4 0 が設けられている。改質ガスを流すメタルフレーム 4 1 0 と分離膜 5 0 0 に囲まれた領域は、改質ガス層として機能する。パージガスを流すメタルフレーム 4 1 0 と分離膜 5 0 0 に囲まれた領域は、抽出層として機能する。なお、メタルフレーム 4 1 0 は、改質ガスとパージガスとを直交する向きに流すために、交互に 9 0 度回転させて積層させている。

【 0 1 0 9 】

図 2 4 は、水素分離フィルタ 4 0 0 の断面の一部を示しており、ガスリーク防止機構を示す説明図である。スチーム供給口 4 3 0 には、改質ガスやパージガスよりも若干圧力の高い水蒸気が供給される。本実施例では、約 $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ (1 kgf/cm^2) 程度の圧力差を持たせた。ガスケットと分離膜 5 0 0 を挟んで接触するメタルフィルタ 4 1 0 同士は溶接されており、ここから水蒸気が水素分離フィルタ 4 0 0 の外部にリークすることはない。そして水蒸気は、2 つのメタルフレーム 4 1 0 の凹部と分離膜 5 0 0 とによってできる空間に満たされる。メタルフレーム 4 1 0 と分離膜 5 0 0 との気密性が悪い部分があれば、その部分から改質ガス層または抽出層に水蒸気がリークし、改質ガスとパージガスとの混合を防止できる。

【 0 1 1 0 】

このように第 5 実施例の水素分離フィルタ 4 0 0 によれば、メタルフレーム 4 1 0 を用いているので、加工が容易であり、改質ガス層、抽出層、各層の側面からのガス漏れを防止するシール、ガスリーク防止機構を一体的に形成することができる。また、マニホールドや、他の燃料電池の構成部品との接続も容易となる。

【 0 1 1 1 】

上述の実施例では、矩形の層を積層した例を示した。各層は任意の形状を採ることができる。以上、本発明の種々の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の構成を採ることができることはいうまでもない。

【 0 1 1 2 】

例えば、第 3 実施例の構成（図 1 4 参照）において、さらに水素抽出層にメタ

ン化触媒を担持する構成を採るものとしてもよい。第3実施例およびその変形例では、一酸化炭素をメタン化する構成を例示したが、一酸化炭素を選択酸化する触媒を担持するものとしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

第1実施例の水素生成装置における水素分離機構の斜視図である。

【図2】

水素分離フィルタ200の斜視図である。

【図3】

水素分離フィルタ200とケーシング100との組み付け部近傍の拡大断面図である。

【図4】

分離層220の拡大断面図である。

【図5】

分離層220と抽出層210の接触部の拡大断面図である。

【図6】

変形例としての分離層220Aと抽出層210Aの接触部の拡大断面図である。

【図7】

変形例としての分離層を示す説明図である。

【図8】

図7に示した分離層と、抽出層210と改質ガス層230との接触部の拡大断面図である。

【図9】

変形例としての水素分離フィルタ200Aの斜視図である。

【図10】

マニホールド間のガス防止機構を示す説明図である。

【図11】

マニホールド間のガスリーク防止機構の変形例を示す説明図である。

【図 1 2】

第 2 実施例としての水素分離フィルタ 3 0 0 の斜視図である。

【図 1 3】

第 2 実施例における抽出層 3 1 0 の斜視図である。

【図 1 4】

第 3 実施例の水素分離層 2 2 0 B の拡大図である。

【図 1 5】

第 3 実施例の変形例としての水素分離層 2 2 0 C の拡大図である。

【図 1 6】

改質ガスとパージガスとをそれぞれ並行に流した場合の改質ガス層と抽出層の水素分圧差の分布を示す説明図である。

【図 1 7】

第 4 実施例の第 1 のガスの流し方を示す説明図である。

【図 1 8】

第 4 実施例の第 2 のガスの流し方を示す説明図である。

【図 1 9】

第 4 実施例の変形例のガスの流し方を示す説明図である。

【図 2 0】

複数の層にガスを均等な流量で供給するための概念機構を例示する説明図である。

【図 2 1】

複数の層にガスを均等な流量で供給するための概念機構を例示する説明図である。

【図 2 2】

第 5 実施例としての水素分離フィルタ 4 0 0 の斜視図である。

【図 2 3】

第 5 実施例としての水素分離フィルタ 4 0 0 の分解斜視図である。

【図 2 4】

水素分離フィルタ 4 0 0 のガスリーク防止機構を示す説明図である。

【図 2 5】

改質ガス（混合ガス）を混合ガス層に直列に流した場合の混合ガス層と水素抽出層の水素分圧差の分布を示す説明図である。

【符号の説明】

3 0, 3 0 A…ガスケット
 5 0, 5 0 A…スチーム供給流路
 5 1, 5 2…水蒸気供給溝
 1 0 0、1 0 0 A…ケーシング
 1 0 1、1 0 2、1 0 3、1 0 3 A～1 0 3 D…マニホールド
 1 1 1…緩衝材
 2 0 0、2 0 0 A…水素分離フィルタ
 2 1 0 s…シール
 2 1 0, 2 1 0 A…抽出層
 2 1 1…緩衝材
 2 1 2, 2 2 2…突起
 2 2 0, 2 2 0 A, 2 2 0 B, 2 2 0 C…分離層
 2 2 0 f…分離膜プレート
 2 2 0 m…メタルフレーム
 2 2 0 h…穴部
 2 2 1, 2 2 1 B…多孔質支持体
 2 2 2, 2 2 2 B…分離金属層
 2 2 3 B…メタン化触媒層
 2 3 0…改質ガス層
 2 4 0…シール
 3 0 0…水素分離フィルタ
 3 1 0…抽出層
 3 1 0 f…中央部材
 3 1 0 s…シール部材
 3 2 0…分離層

3 3 0 …改質ガス層

3 3 0 s …シール部材

4 0 0 …水素分離フィルタ

4 1 0 …メタルフレーム

4 2 0 …突起

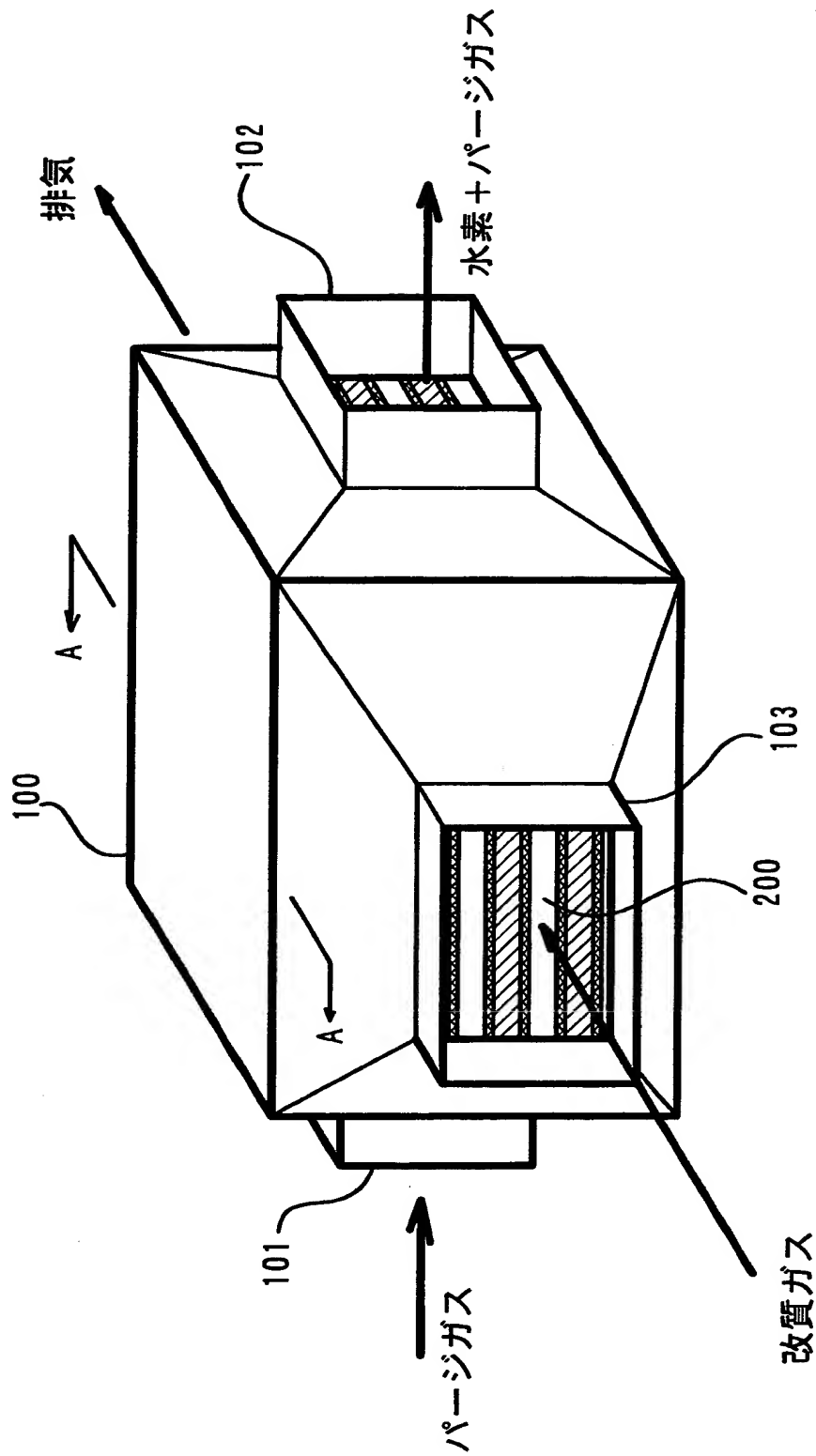
4 3 0 …スチーム供給口

4 4 0 …ガス供給口

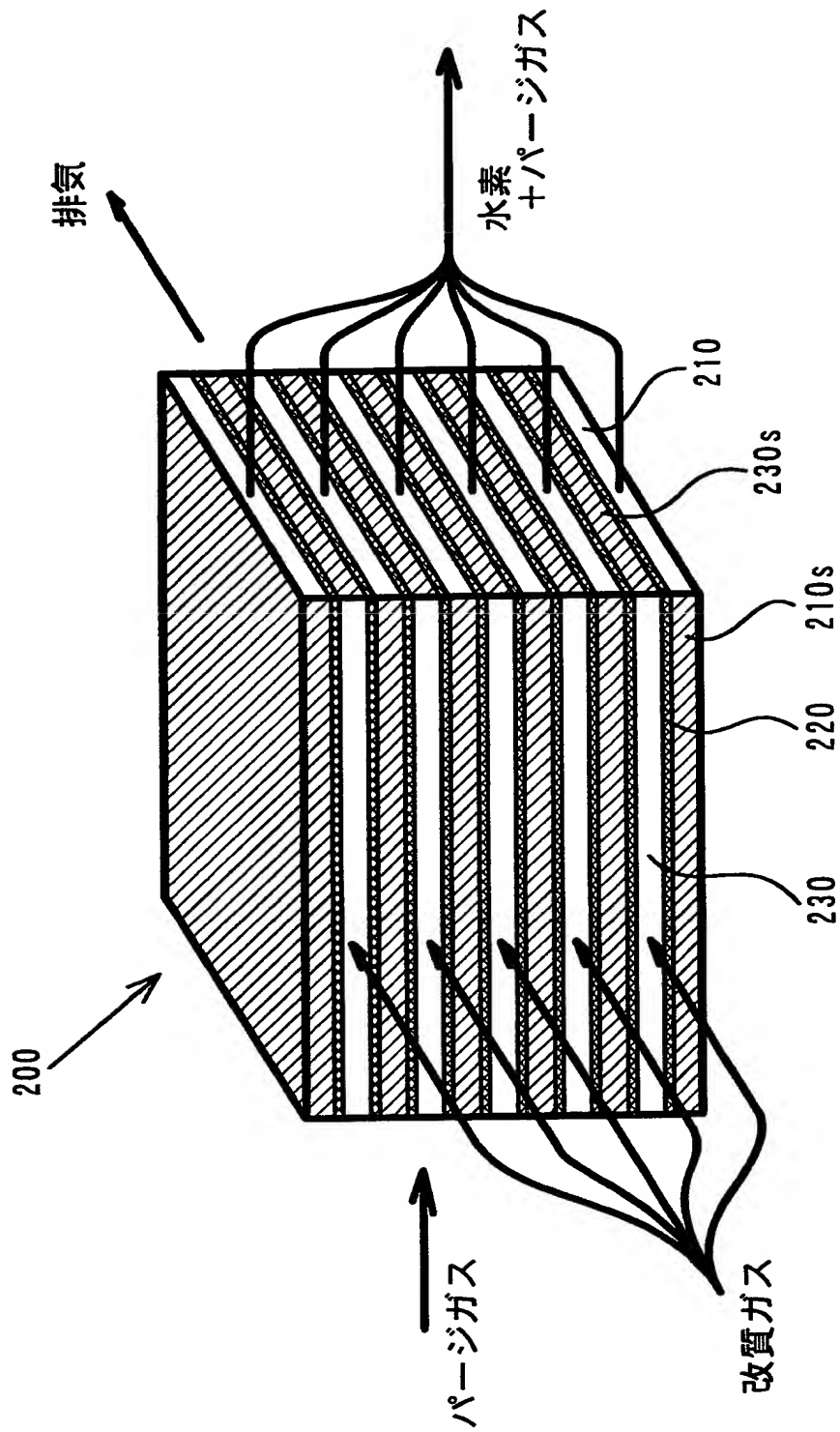
5 0 0 …分離膜

【書類名】 図面

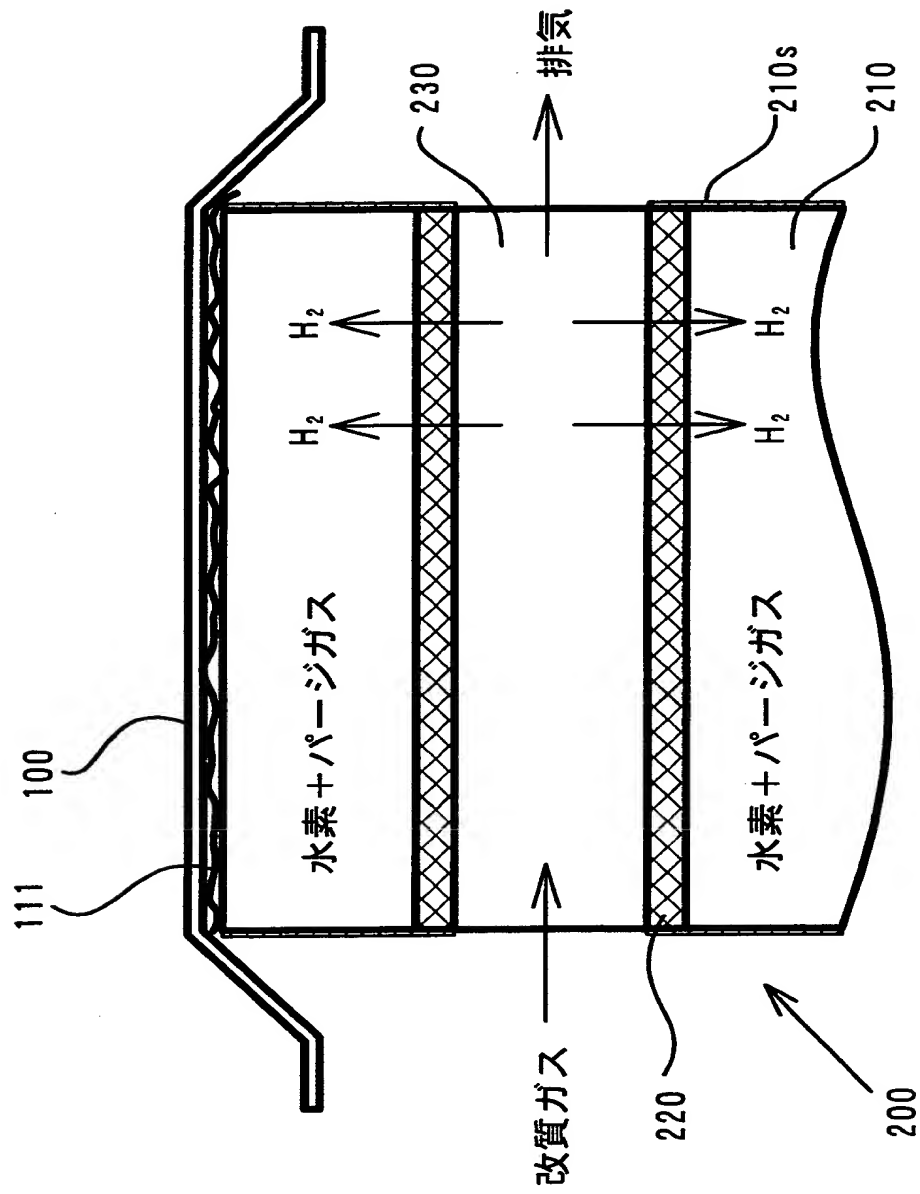
【図1】



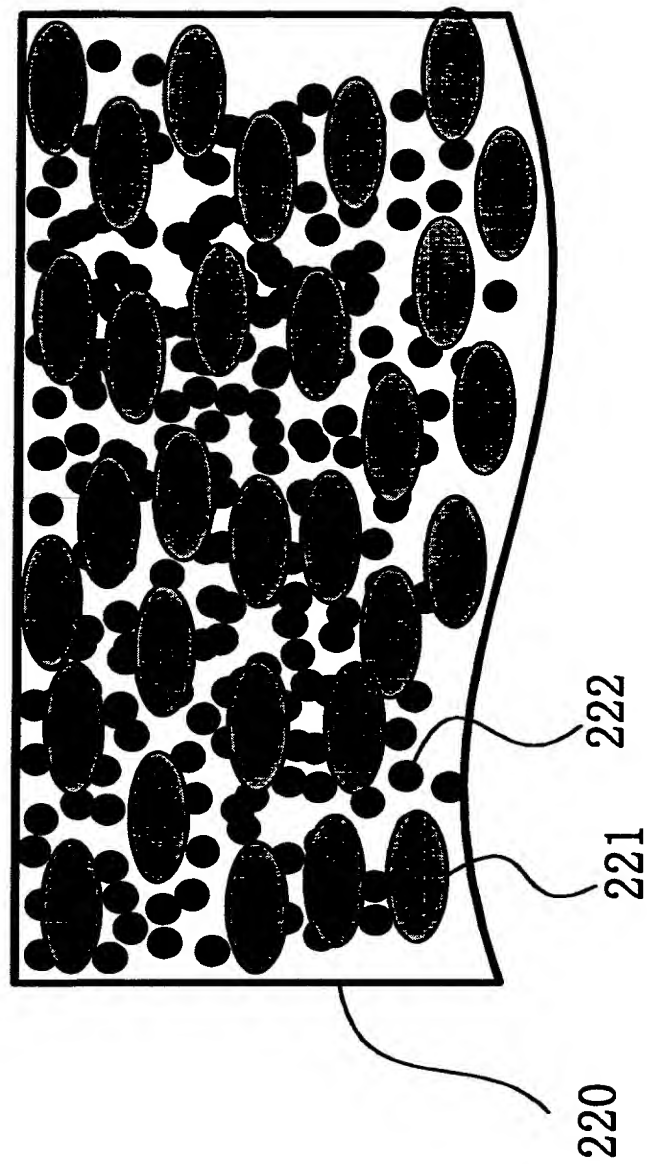
【図 2】



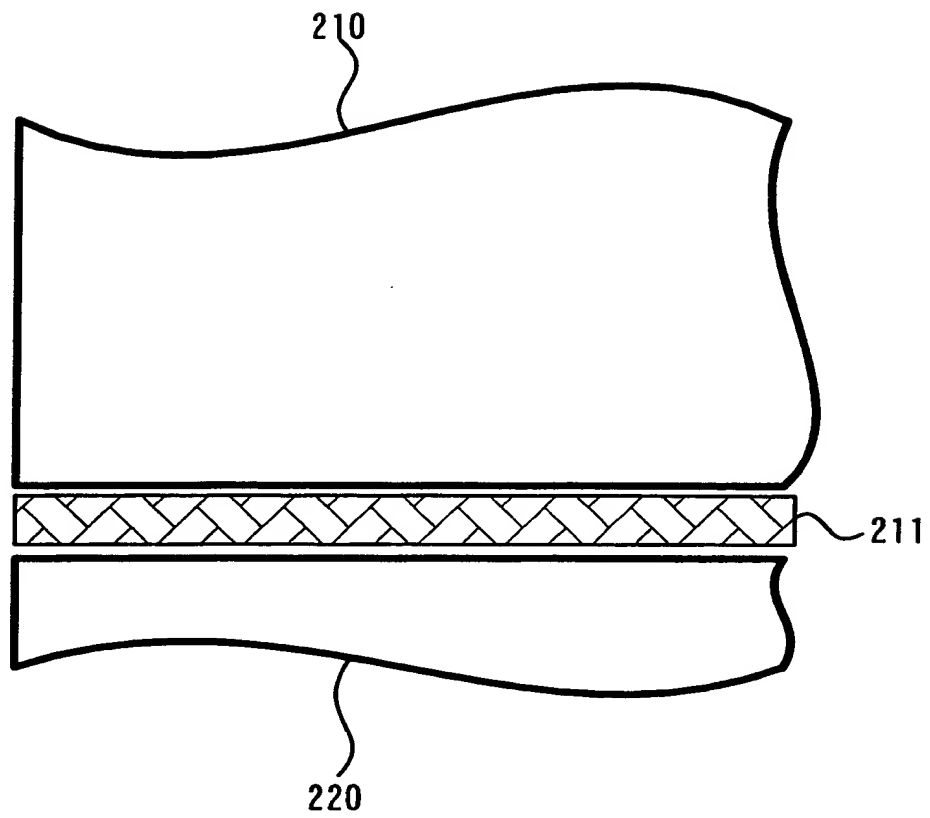
【図3】



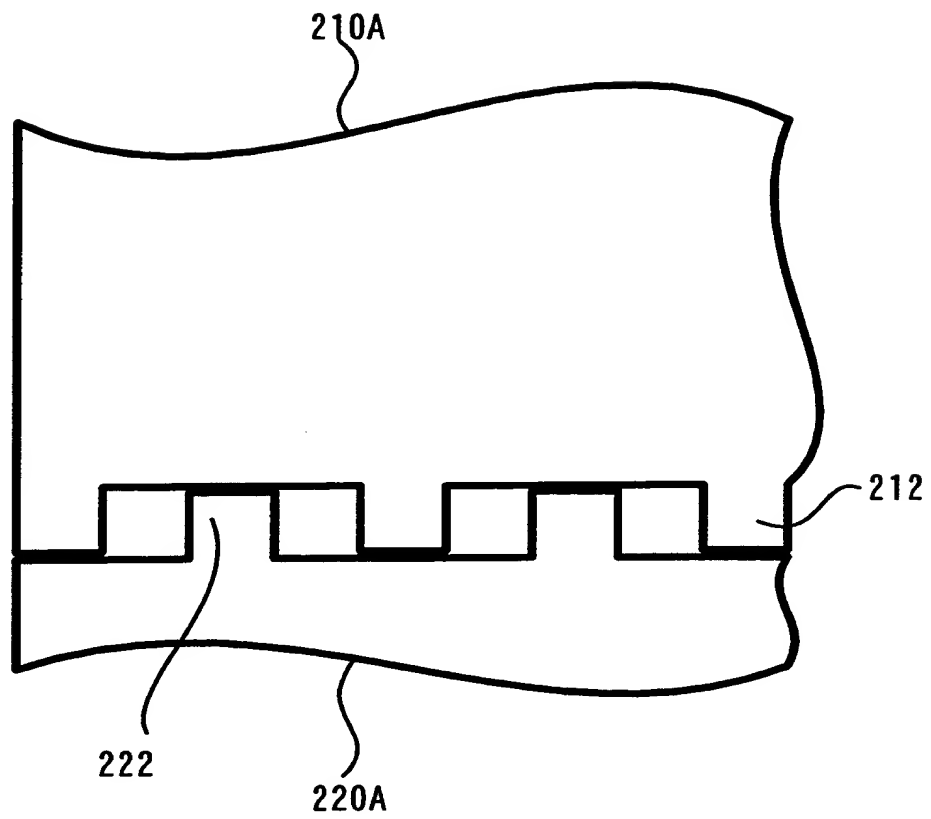
【図 4】



【図 5】

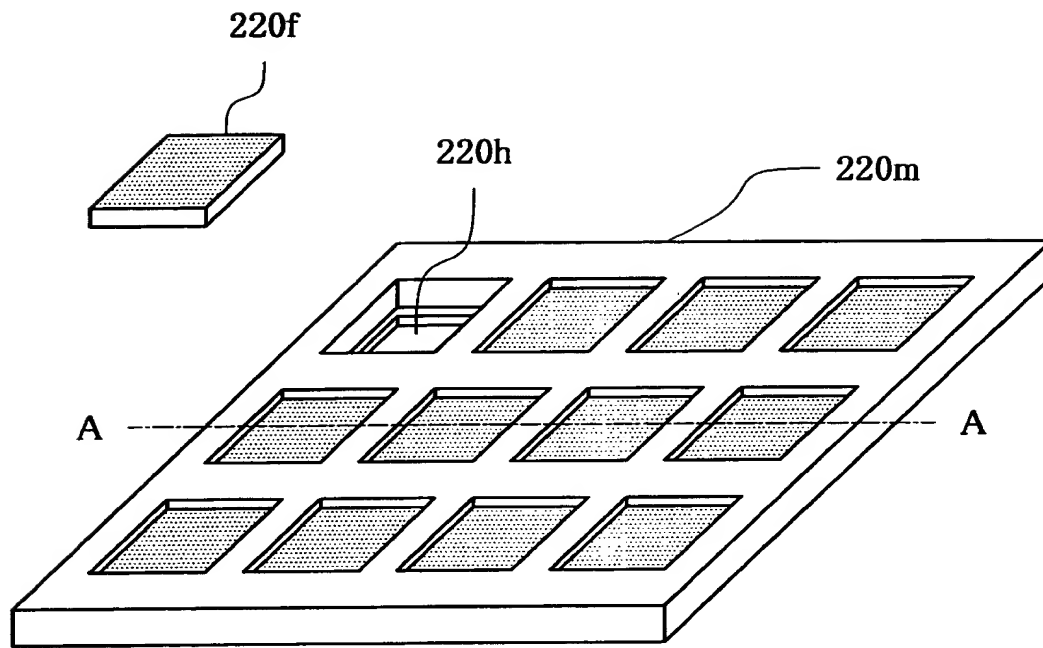


【図 6】



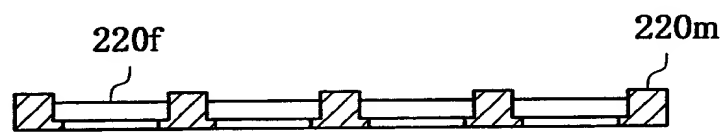
【図 7】

(a)

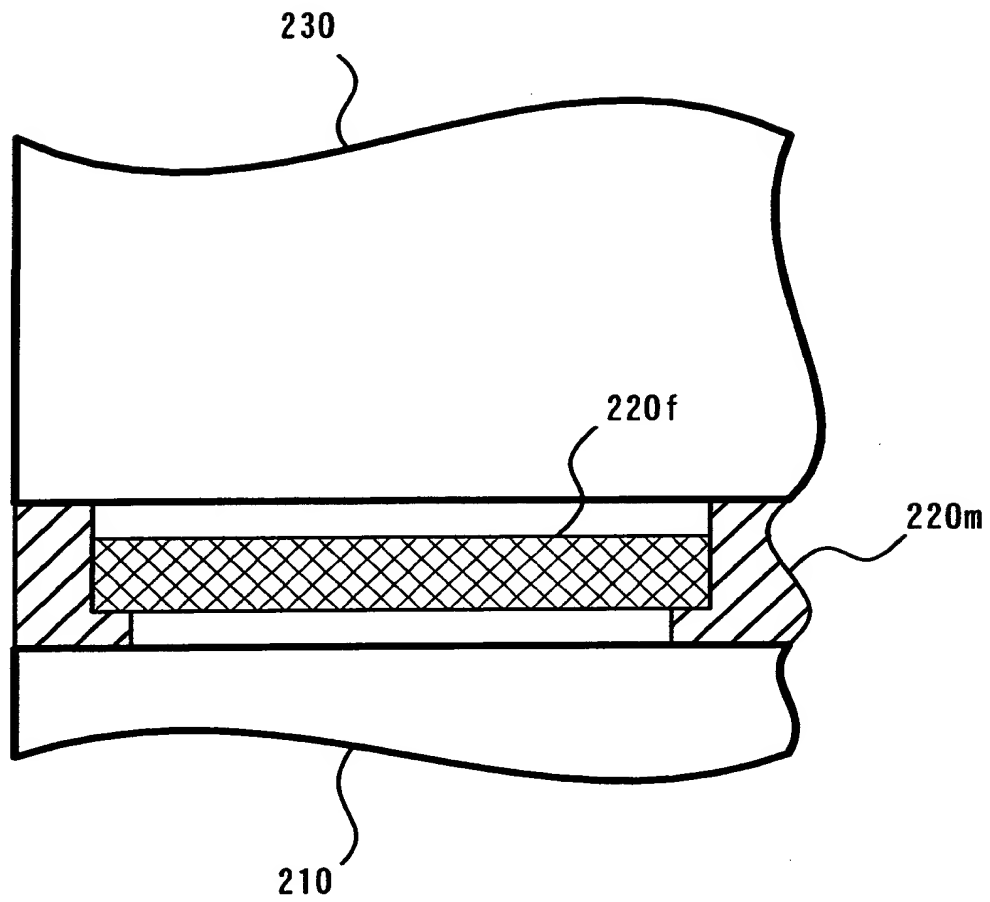


(b)

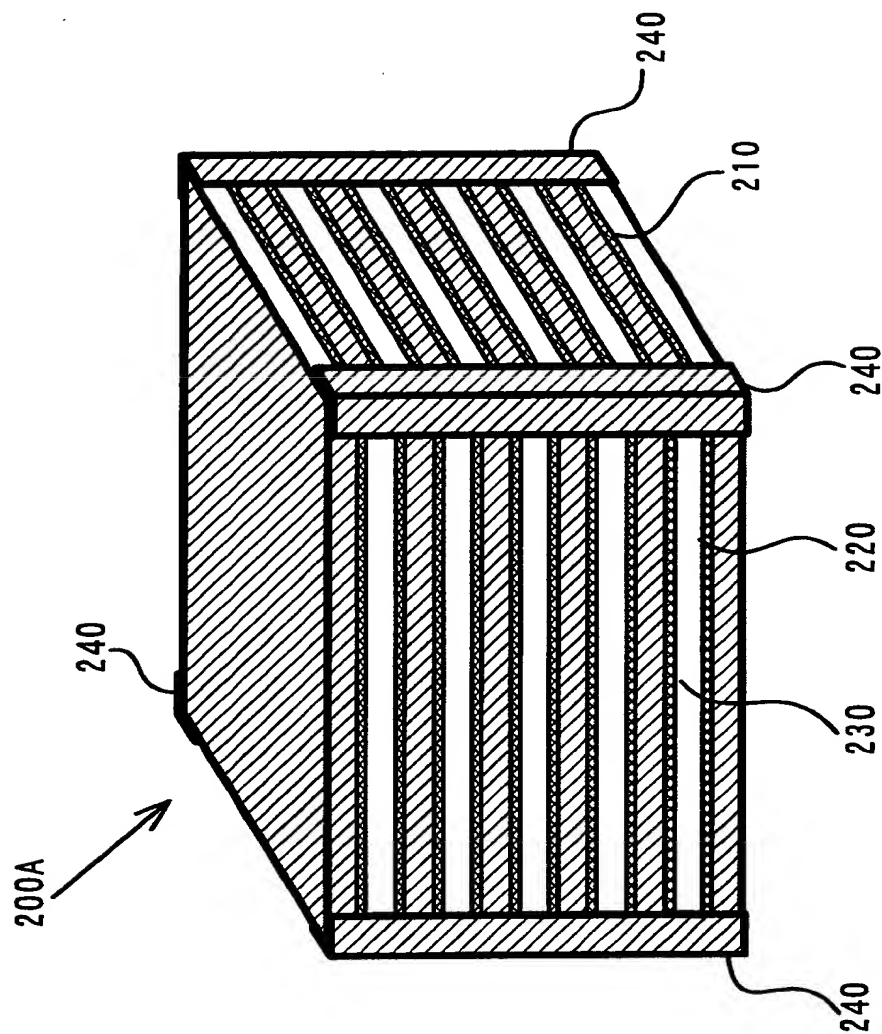
A-A断面



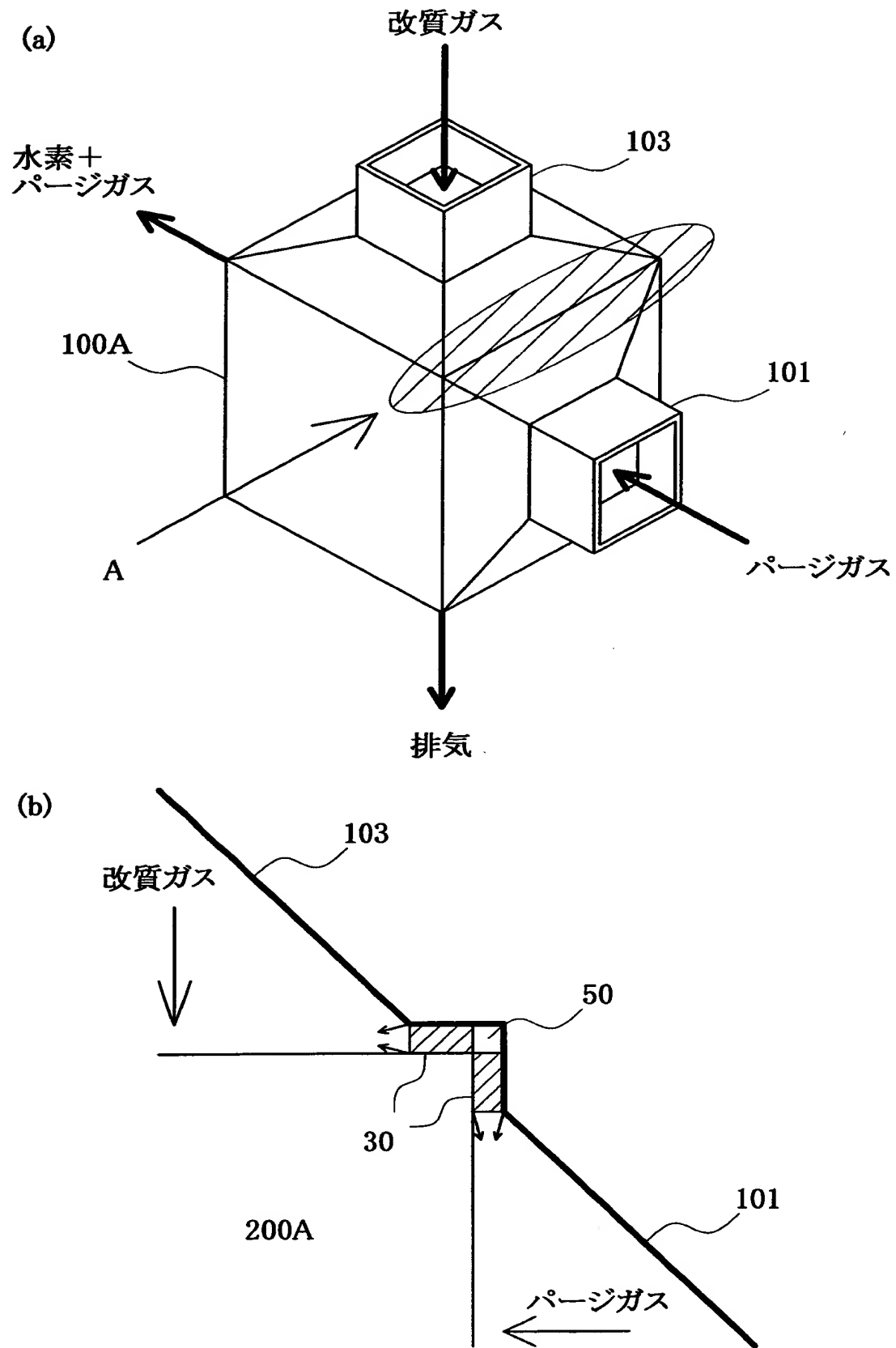
【図 8】



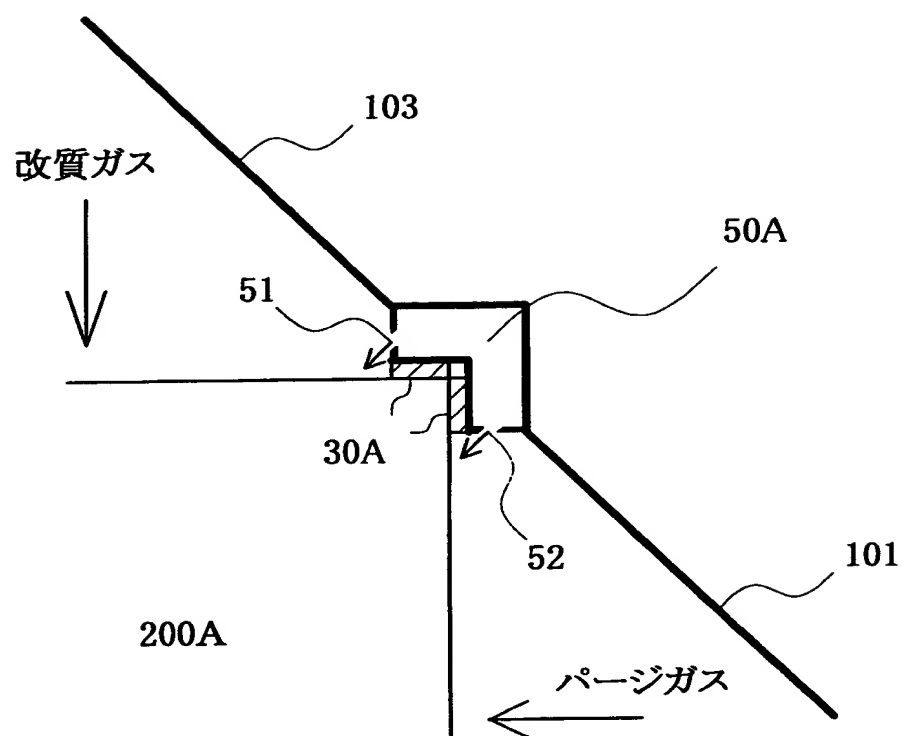
【図 9】



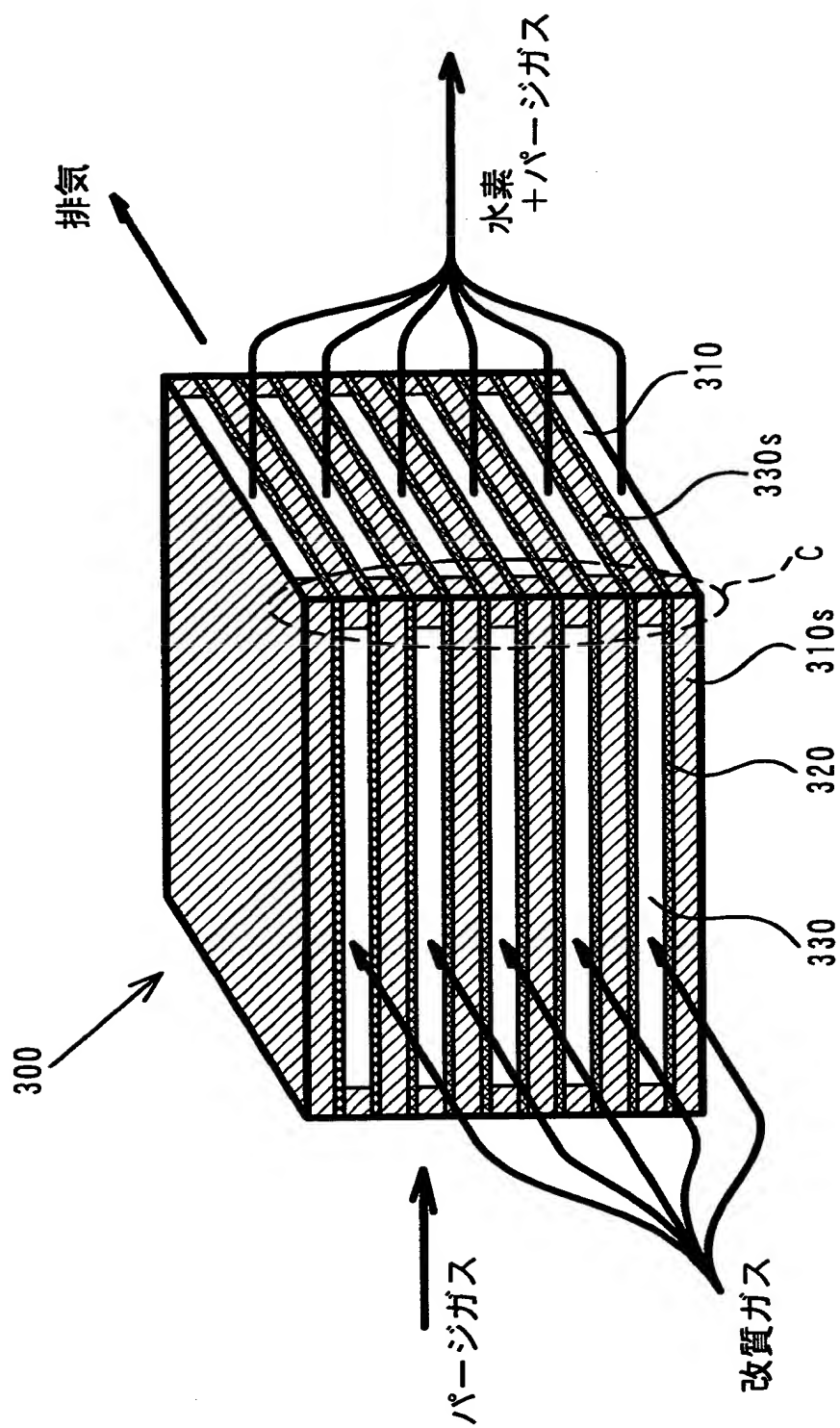
【図10】



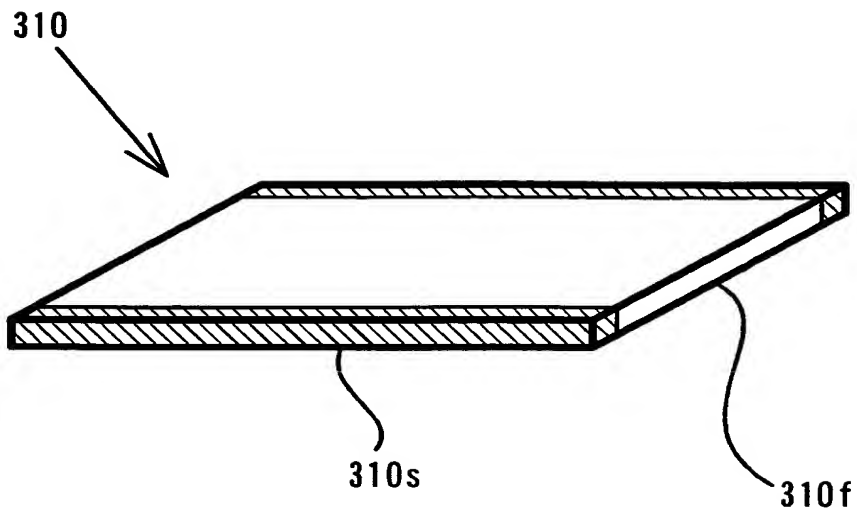
【図 1 1】



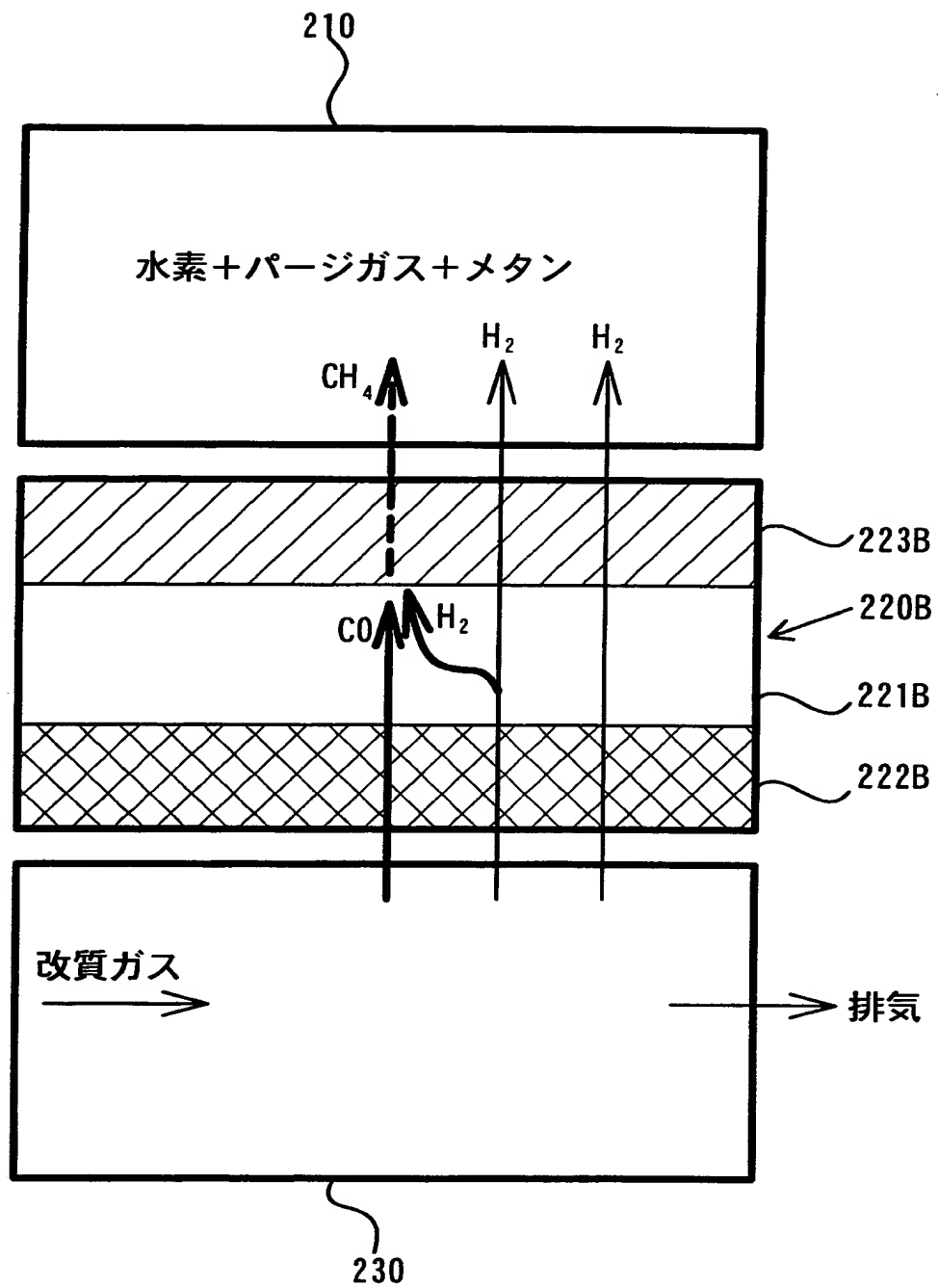
【図 1 2】



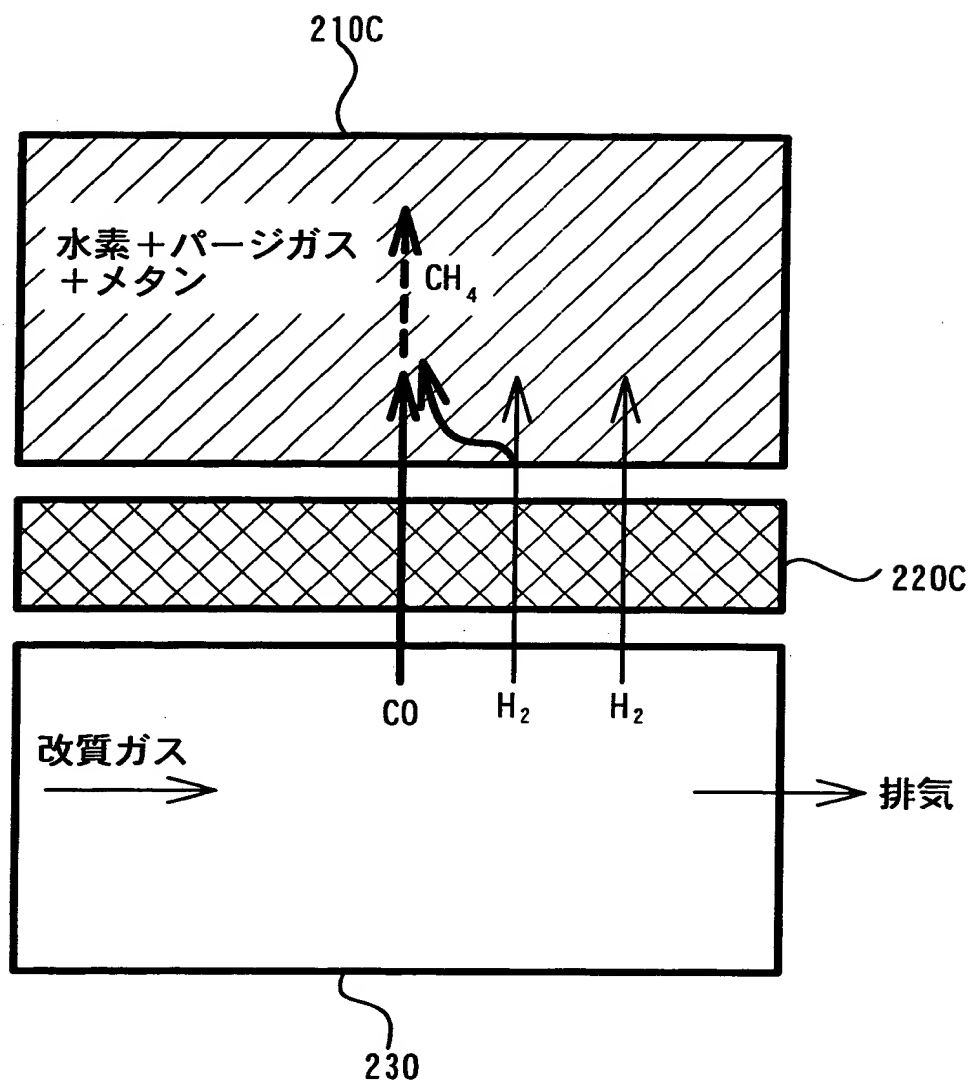
【図 1 3】



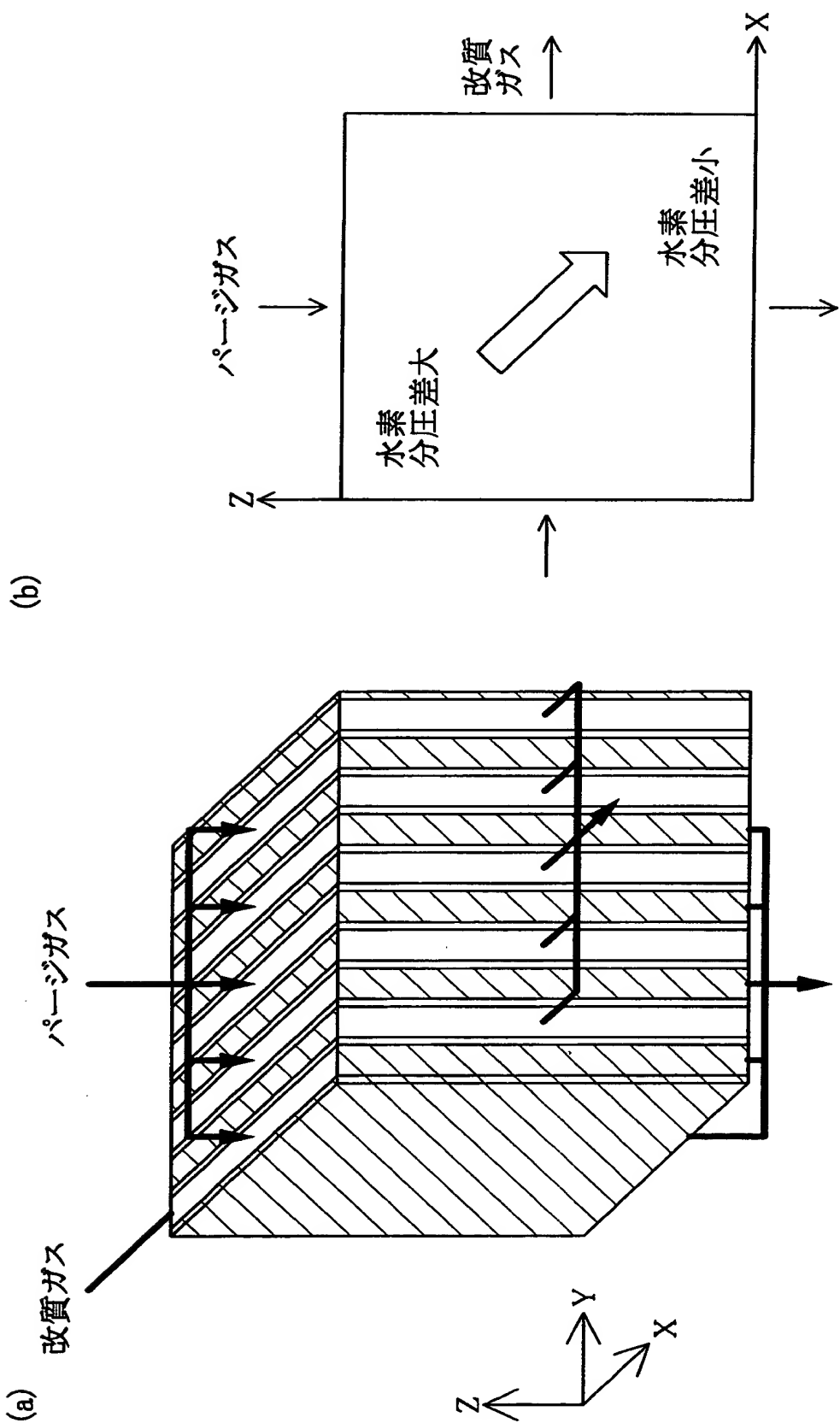
【図 1 4】



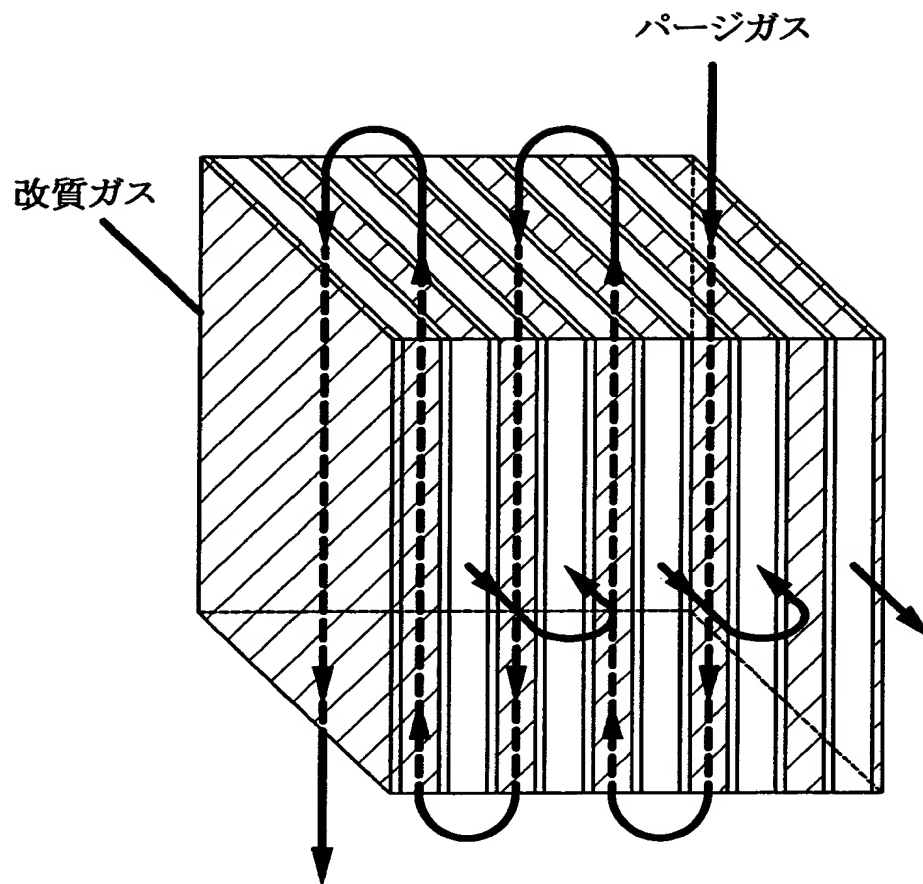
【図 1 5】



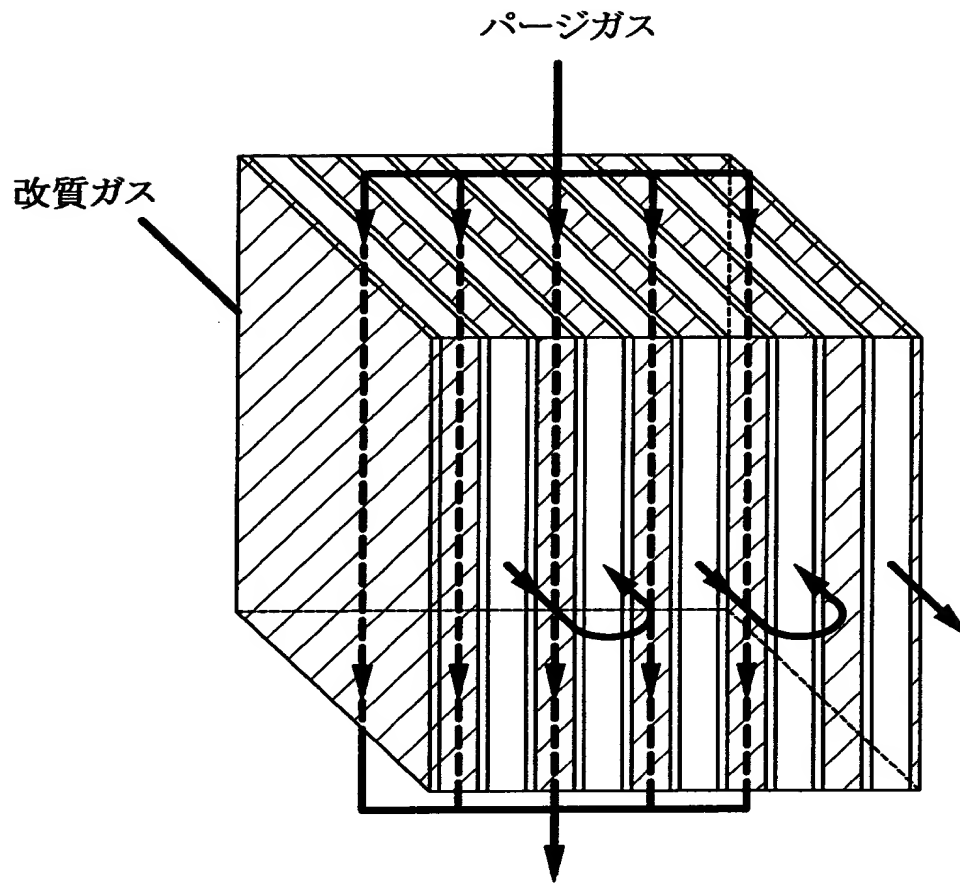
【図 1 6】



【図 1 7】

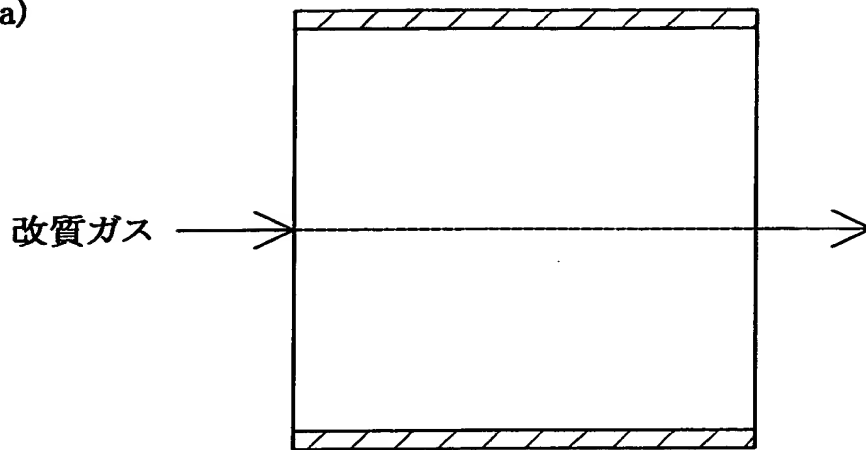


【図18】

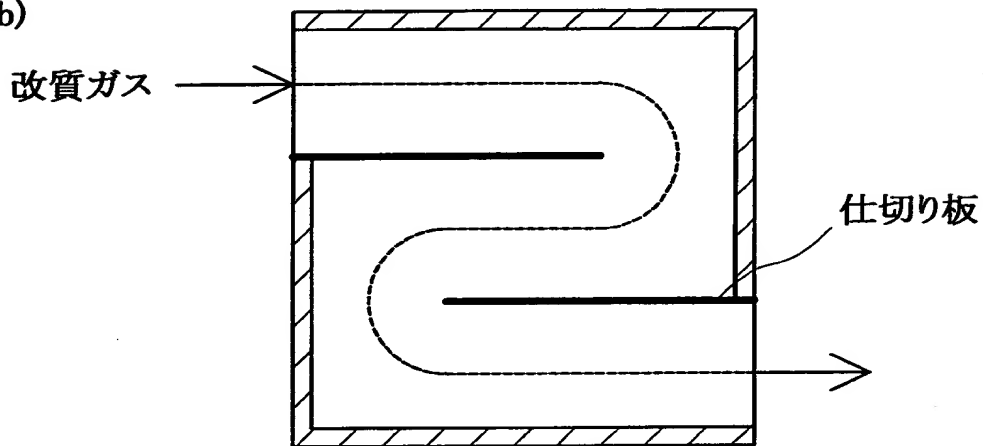


【図 1 9】

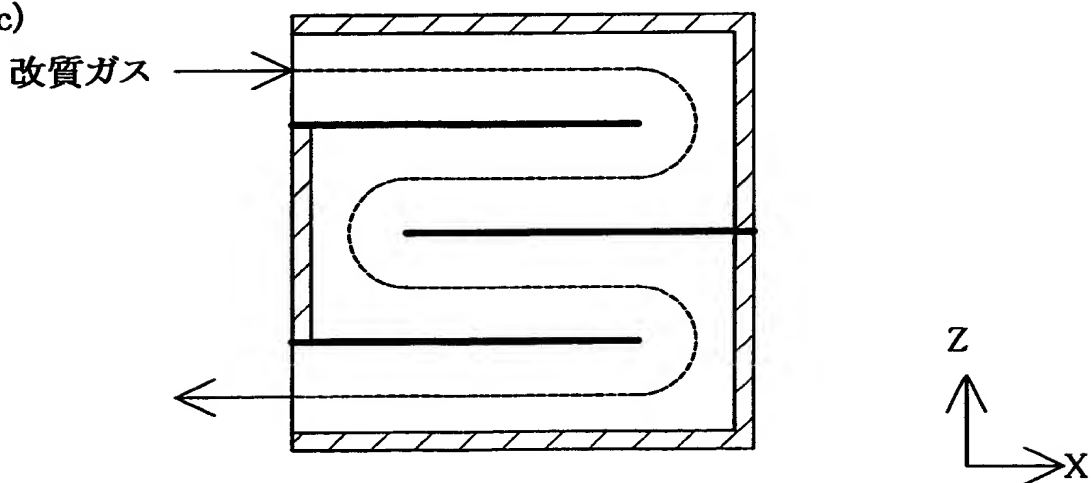
(a)



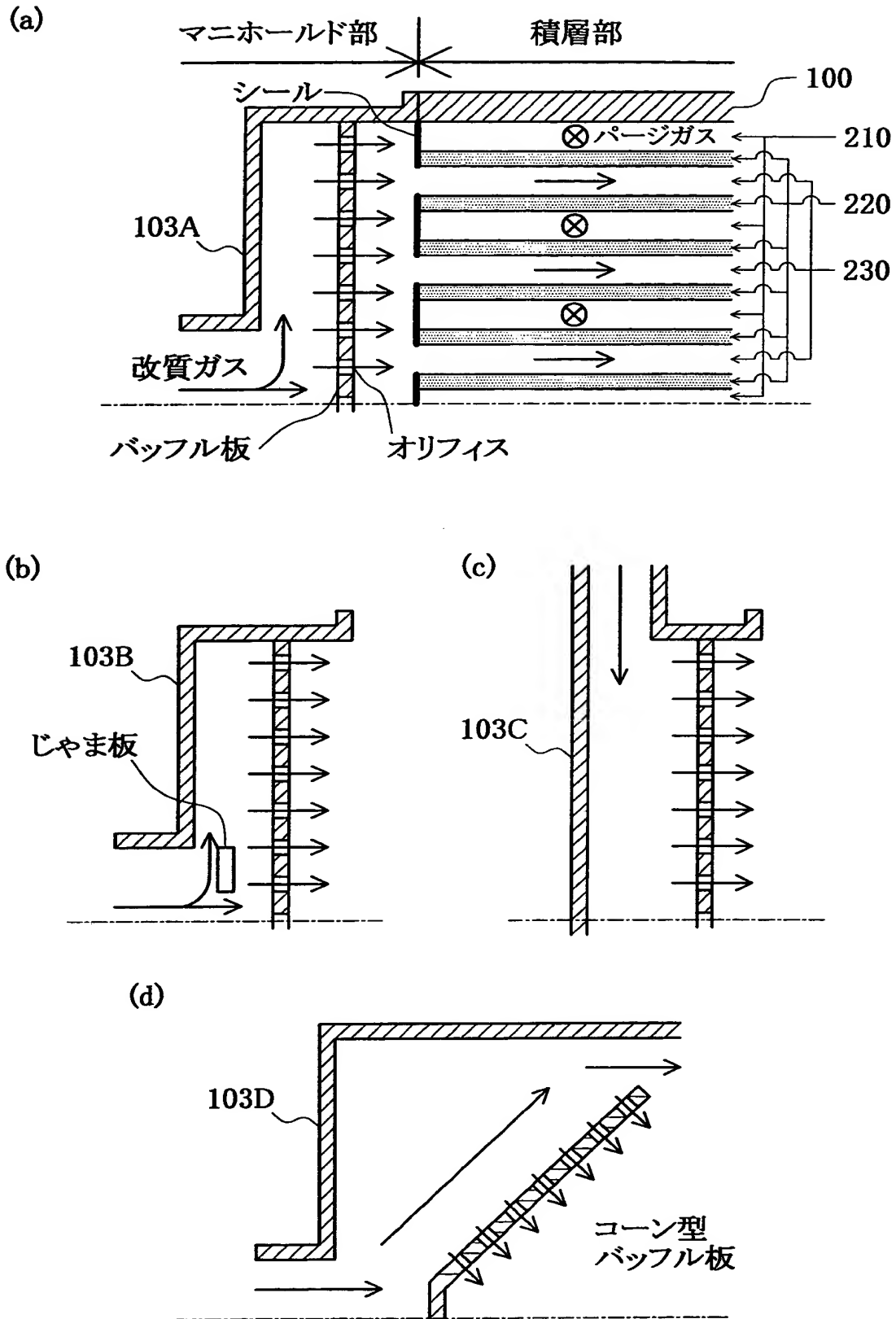
(b)



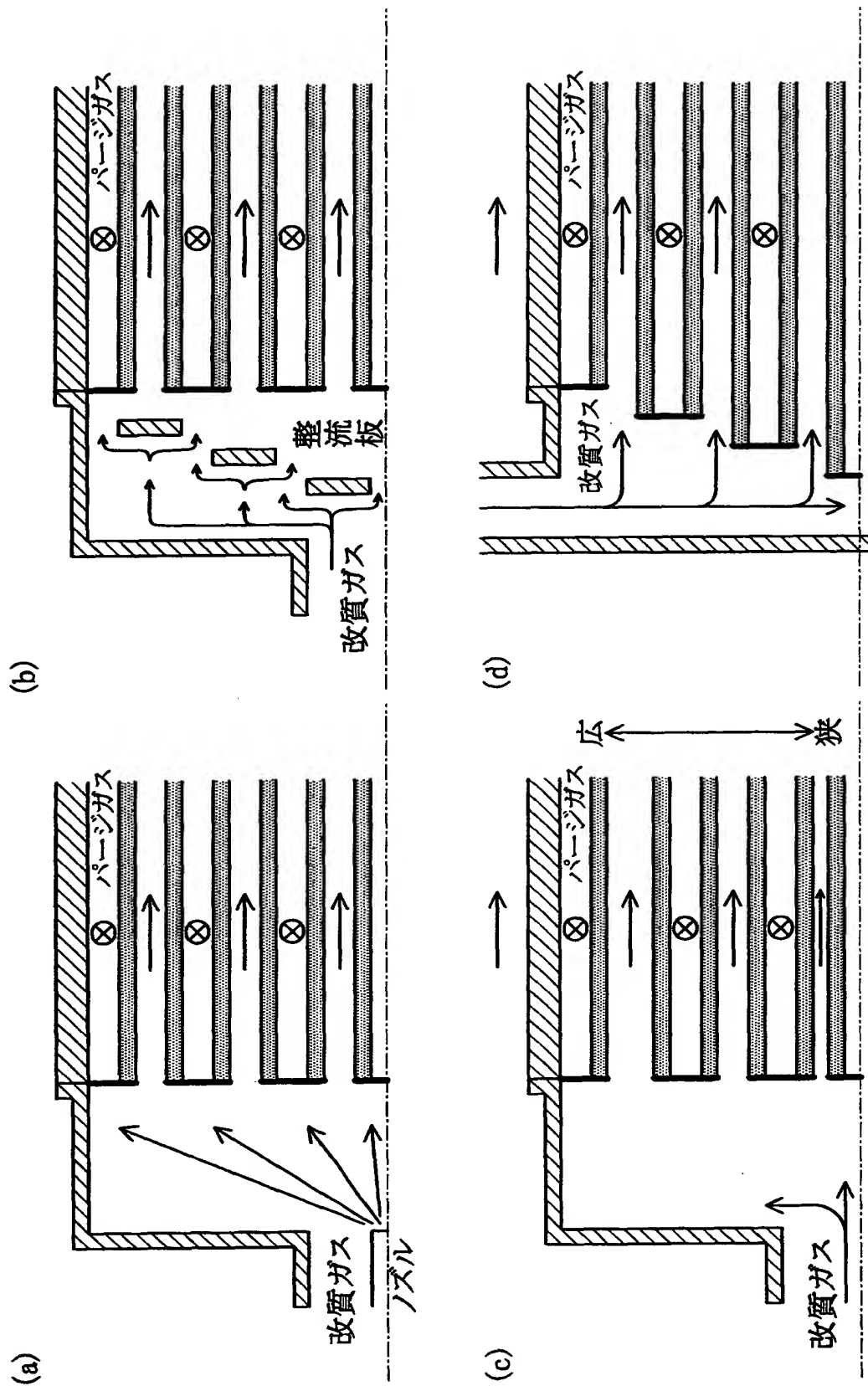
(c)



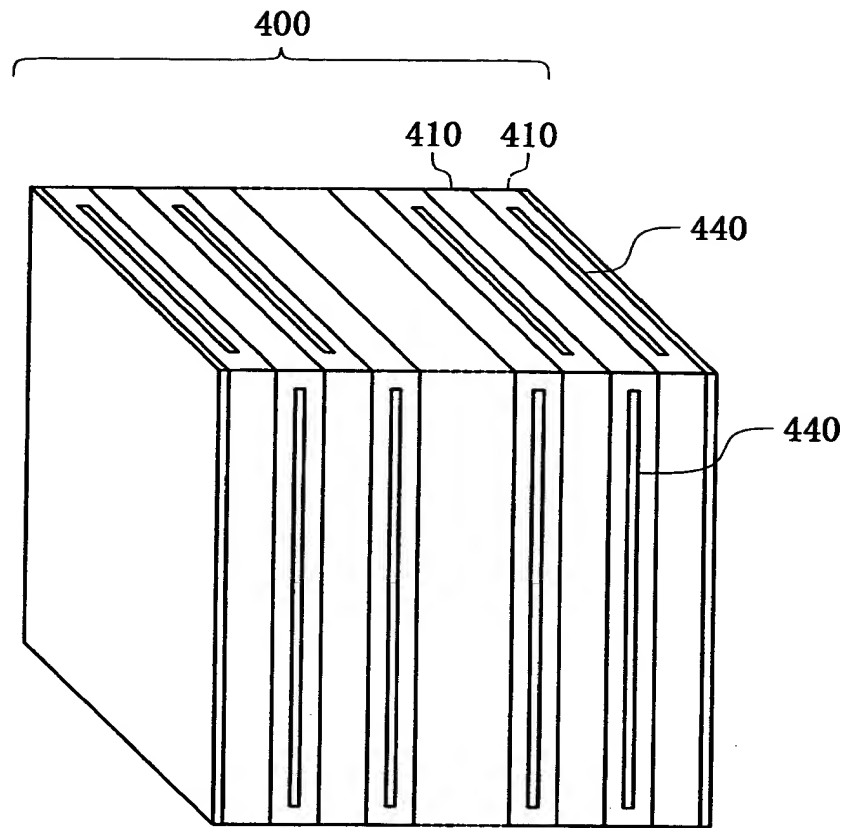
【図20】



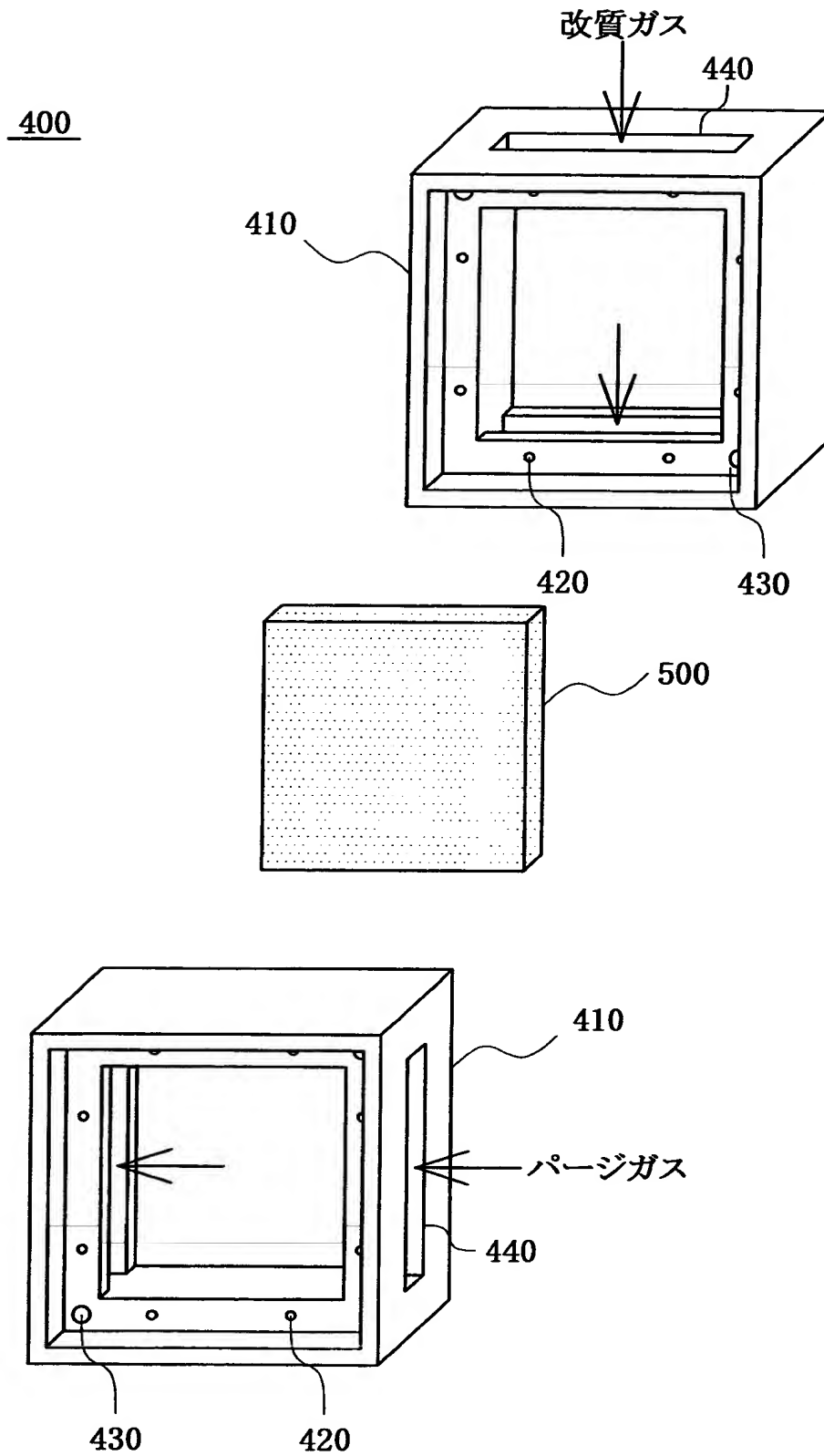
【図 21】



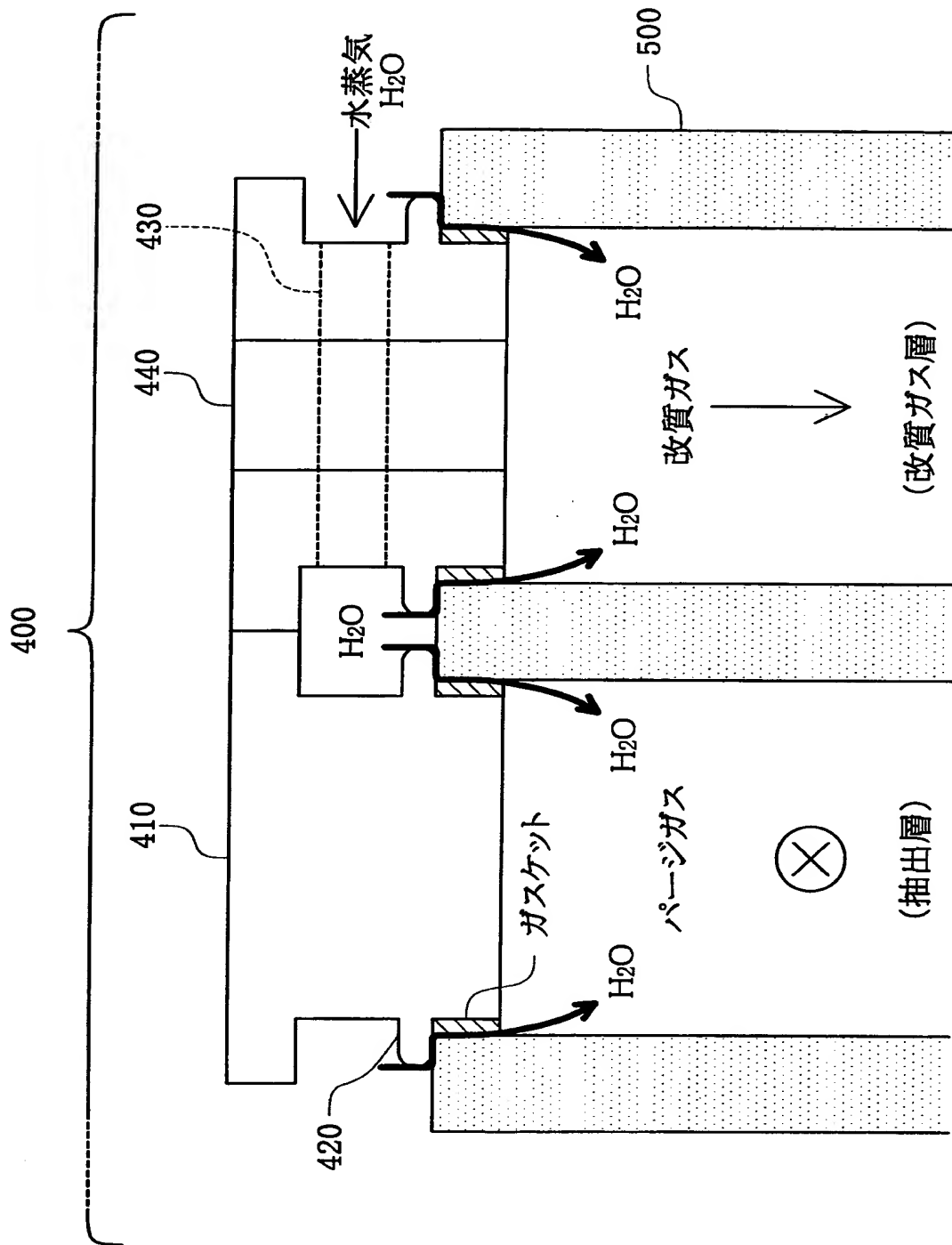
【図 2 2】



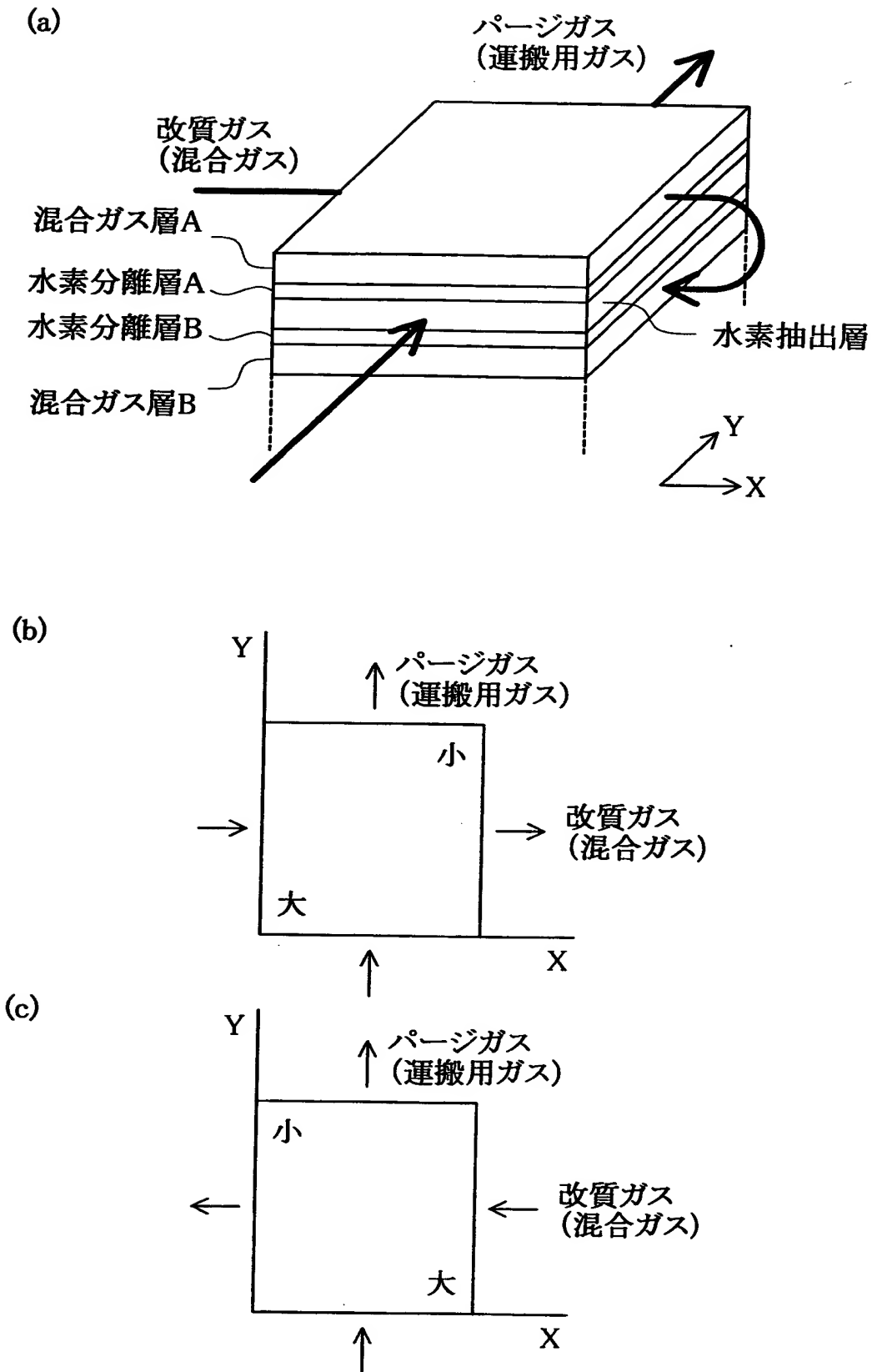
【図 2 3】



【図 24】



【図 25】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 積層構造の水素分離機構の強度および信頼性を向上する。

【解決手段】 水素の抽出層 2 1 0、水素分離膜を有する分離層 2 2 0、改質ガス層 2 3 0、分離層 2 2 0 の順で 3 種類の層を繰り返して積層する。各層を多孔質のセラミックスで形成することにより、強度を確保する。改質ガス層、抽出層はそれぞれガスの流れ方向を統一することにより、ガスの供給、排出用の構造を簡素化する。緩衝材を挟んで全体をケーシングで被覆することにより、強度およびシール性を確保する。さらに、分離層 2 2 0 または抽出層 2 1 0 に一酸化炭素をメタン化する触媒を担持し、ピンホール等による一酸化炭素の混入による悪影響を回避する。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名 トヨタ自動車株式会社